ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 MAI 1925.

PRÉSIDENCE DE M. E.-L. BOUVIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Émile Picard**, en déposant sur le Bureau un volume de la part de la *Société des Ingénieurs de New-York*, s'exprime comme il suit :

La Société des Ingénieurs de New-York a fêté, le 4 décembre dernier, le centenaire de la publication du livre : *Réflexions sur la puissance motrice du feu*, de Sadi Carnot. Divers discours ont été prononcés à cette occasion, en particulier, par notre confrère M. l'ambassadeur Jusserand et M. le professeur Fabry. On les trouvera rassemblés dans ce petit volume. On sait que l'apparition du Mémoire de Carnot marque une date, non seulement dans l'histoire de la science, mais aussi dans l'histoire de la pensée humaine. Comme l'a dit Lord Kelvin, dans toute l'œuvre scientifique du dix-neuvième siècle, il n'y a rien de plus grand que l'œuvre de Sadi Carnot. Nous sommes très reconnaissants à la Société des Ingénieurs américains d'avoir ainsi commémoré cet anniversaire de notre grand compatriote.

NAVIGATION. — *Propriétés générales de la houle satellite simple entretenue par la translation des carènes de formes favorables à leurs grandes vitesses.* Note de M. **F.-E. Fournier**.

1. J'ai expliqué, dans une publication récente [1], que les reliefs de toute carène, de *formes usuelles*, et à étrave droite, entretiennent par leurs

---

[1] *Carènes de formes nuisibles ou favorables à leur grande vitesse*, 1923 (Gauthier-Villars et Cie).

translations en mer calme, une *houle satellite*, *double* ou *simple*, selon qu'ils sont insuffisamment ou suffisamment affinés.

La *houle satellite double* comprend *deux vagues de translation divergentes* résultant : la *première*, du refoulement de la masse liquide par les reliefs de la *proue ;* et, la *seconde*, de son amorçage par les reliefs de la *poupe*, chacune de ces deux vagues étant suivie de son train d'*ondes d'oscillation*.

2. La *houle satellite double* a pour effet, entre autres, de *maintenir l'horizontalité du plan de flottaison* du navire, à toutes ses vitesses ; mais avec cette particularité, qu'à partir d'une vitesse critique, W, son entretien, par la translation de la carène, devient de plus en plus onéreux pour la force motrice, à mesure que V augmente, de W, vers $V = \infty$.

3. La *houle satellite simple* maintient, d'abord, l'*horizontalité du plan de flottaison* du navire ; mais, seulement, jusqu'à une vitesse critique, W, à partir de laquelle cette houle lui imprime une *inclinaison*, θ, *sur l'horizon*, tendant à soulever la carène, en diminuant donc sa profondeur d'immersion moyenne et, par suite, l'*accroissement relatif de la résistance de l'eau à sa translation*.

4. Ayant entrepris une nouvelle analyse expérimentale envisageant, alors, avec les carènes de formes usuelles rapides, de tous tonnages, celles *des canots de course automobiles* extra-rapides, dont le type prépondérant paraît être le *Despujols*, du nom de son habile constructeur, j'ai été conduit à reconnaître que *toutes les carènes*, jouissant de la propriété commune d'entretenir, par leur translation, *une houle satellite simple*, y subissent une *inclinaison* sur l'horizon, θ, de leur *plan de translation*, de longueur L et de largeur l, tendant vers une *limite asymptotique* θ_∞ suivant la *relation générale inédite*,

$$(1) \qquad \theta = \frac{\theta_\infty}{1 + 4\frac{l}{L}\left[\frac{29\,L}{\sqrt{V^4 - W^4}}\right]^{\frac{l}{L}}},$$

et commençant seulement à partir d'une vitesse critique W donnée par la formule

$$(2) \qquad \frac{W}{\sqrt{L}} = 0,756 - 1,404\left(\frac{l^2}{Lp}\right) + 8,2\left(\frac{l^2}{Lp}\right)^2 - 10,338\left(\frac{l^2}{Lp}\right)^3,$$

ou

$$(3) \qquad \frac{W}{\sqrt{L}} = \left(4\frac{l}{L}\right)^{0,238}\left[1 - 4\frac{l}{L}\right]^{0,031};$$

selon qu'il s'agit de la carène d'un navire de *formes usuelles*, ou de celle d'un *canot de course automobile* du type *Despujols*.

5. Quant à la limite asymptotique θ_∞, elle est

$$\theta_\infty = 5^\circ{,}33\left(\frac{\sin 5^\circ 18' 20''}{\sin i}\right)$$

sur la carène de formes usuelles dont les *lignes d'eau* de sa *proue* attaquent la masse liquide sous l'*incidence latérale* moyenne i, à leurs extrémités sur la hauteur de l'*étrave* et

$$\theta_\infty = 5^\circ{,}77\left[1 + \sin\frac{\pi}{2}\left(\frac{\Theta}{7^\circ{,}5}\right)\right]$$

sur la carène d'un canot de course du type *Despujols*, Θ étant l'inclinaison systématique, sur *le plan de flottaison*, de l'*arbre de couche de l'hélice propulsive*, que les constructeurs de ces canots ont été conduits à lui donner, afin qu'il maintienne l'*inclinaison* θ de ce plan, en équilibrant, par la *composante ascendante* de ses impulsions incessantes, le poids de la portion de l'extrémité de la *proue*, *restant entièrement hors de l'eau*, en *porte à faux*, et de plus en plus, à mesure que v croît, de w vers $v = \infty$; à cause de l'allongement et de l'affinement exceptionnels de la proue de ces canots, par le recul de leur maître couple jusqu'à la distance, $\delta = \frac{2}{3}$L, de l'étrave.

6. Par exemple : Dans le cas du *Despujols*, dont les données sont :

$$L = 10^{m}, \qquad l = 2^{m},5, \qquad \frac{l}{4} = 0{,}25, \qquad w = 0 \quad [\text{d'après } (3)],$$

l'inclinaison atteinte, à sa vitesse maximum, $v = 32{,}5$ m/s, est $\theta' = 6^\circ 58'$.

Dans le cas du contre-torpilleur *Boutefeu*, dont les données sont :

$$i = 6^\circ 26', \qquad L = 76^{m},4, \qquad l = 7^{m},55, \qquad \frac{l}{4} = 0{,}1, \qquad w = 6{,}92 \text{ m/s} \quad [\text{d'après } (2)],$$

l'inclinaison atteinte, à sa vitesse maximum, $v = 18$ m/s, est $\theta = 3^\circ$.

Dans le cas du croiseur *Edgar-Quinet* dont les données sont :

$$i = 8^\circ 26', \qquad L = 157^{m}, \qquad l = 21^{m},5, \qquad \frac{l}{4} = 0{,}137, \qquad w = 10{,}47 \text{ m/s} \quad [\text{d'après } (2)],$$

l'inclinaison atteinte, à sa vitesse maximum, $v = 12{,}36$ m/s, est $\theta = 1^\circ 50'$.

Toutes ces inclinaisons étant manifestement de l'ordre des grandeurs observées.

Remarque. — Cette Note conduit à substituer à l'expression (33) de θ, dans *ma première publication*, celle (1) qui vient d'être définie et explique nettement les causes dynamiques des *inclinaisons* et des *vitesses exceptionnelles* atteintes sur les *canots de course automobiles du type Despujols*.

OPTIQUE. — *Sur la taille des surfaces optiques, à sections méridiennes elliptiques ou hyperboliques.* Note de M. **Maurice Hamy**.

On sait qu'un dioptre convexe, taillé dans une matière réfringente d'indice n et plongé dans un milieu d'indice 1, jouit de la propriété d'être rigoureusement aplanétique, pour les rayons parallèles à l'axe, lorsque la surface de révolution qui le limite est une quadrique convenablement choisie.

Si les rayons parallèles se propagent à l'intérieur du milieu d'indice n, la face du dioptre est une nappe d'hyperboloïde. Les rayons convergent au foyer situé dans le milieu d'indice 1, à distance p du sommet de la nappe qui limite le dioptre, à condition que la longueur du demi-axe réel de la surface soit égale à $\frac{p}{n+1}$ et la distance des foyers au centre égale à $\frac{np}{n+1}$.

Lorsque les rayons parallèles se propagent dans le milieu d'indice 1, avant de pénétrer dans celui d'indice n, la face d'entrée du dioptre est un ellipsoïde. Les rayons convergent au foyer le plus éloigné du sommet situé du côté de l'arrivée de la lumière, à distance p de ce sommet, en prenant le demi-grand axe de l'ellipsoïde égal à $\frac{np}{n+1}$ et la distance des foyers au centre égale à $\frac{p}{n+1}$. Quand la surface du dioptre possède son ouverture maxima, c'est-à-dire comprend la moitié de l'ellipsoïde, le demi-angle des rayons les plus inclinés sur l'axe et concourant au foyer a pour tangente $\sqrt{n^2-1}$. Cet angle atteint 96°22′ pour $n = 1,5$, et 102°38′ pour $n = 1,6$. Pratiquement, pour rendre le foyer accessible, il convient de couper le dioptre par une sphère ayant pour centre ce foyer et rencontrant l'ellipsoïde suivant son équateur. La lentille sphéro-ellipsoïdale ainsi constituée a pour épaisseur centrale $\frac{p}{n+1}$. L'association de deux lentilles de ce type, dont les convexités se regardent, est susceptible de fournir un condensateur de lumière parfait et d'une puissance considérable.

Cet exemple, joint à l'emploi, en astronomie, des miroirs hyperboliques convexes, pour accroître la longueur focale des télescopes, montre l'intérêt qui s'attache à la taille des surfaces de verre en forme d'hyperboloïde ou d'ellipsoïde. C'est ce qui m'a conduit à réfléchir aux moyens de réaliser mécaniquement de pareilles surfaces.

On voit immédiatement que le procédé employé pour tailler les surfaces sphériques ne saurait être généralisé. Ces dernières s'obtiennent, comme on sait, en frottant, en tous sens, la pièce à travailler contre des bassins sphériques, en matière tendre, recouverts d'émeri et formant lapidaires. L'opération ainsi conduite réussit, dans la circonstance, à cause de la propriété de la sphère d'être applicable sur elle-même dans toutes les orientations. A supposer que l'on ait construit un bassin affectant la forme d'un ellipsoïde ou d'un hyperboloïde, voudrait-on appliquer un procédé dérivant du précédent à la taille du verre, force serait d'imprimer à la pièce à travailler un mouvement de rotation autour de l'axe de révolution de la surface à réaliser. La production de stries gravées sur le verre, suivant des parallèles, serait alors inévitable et rendrait illusoire le travail exécuté en vue du but à atteindre.

En conséquence, toute machine destinée à tailler une surface optique, par rodage, doit être combinée de façon que la région de l'outil, recouverte d'émeri, agissant sur un point déterminé du verre, change constamment de position et ne revienne que très rarement à sa situation primitive. On peut arriver à un pareil résultat, dans le cas qui nous occupe, en s'appuyant sur une propriété commune à l'ellipse et à l'hyperbole, à savoir que les projections de l'un quelconque des foyers sur les tangentes se trouvent sur le cercle principal ayant comme diamètre l'axe passant par les foyers.

Pour fixer les idées, supposons qu'il s'agisse de tailler une face ellipsoïdale dans un bloc de verre, animé d'un mouvement de rotation rapide autour d'un axe horizontal A. Considérons, dans un plan horizontal H, à distance convenable de A, la projection E de l'ellipse méridienne de la surface à obtenir et un plan vertical mobile V ayant pour trace, sur H, une tangente quelconque à la courbe. Le plan V étant enduit d'émeri et soumis d'ailleurs à des conditions dont il sera question plus loin, en vue d'éviter la formation de stries à la surface du verre, le bloc de verre prendra peu à peu, par usure, la figure que l'on cherche à réaliser et sera progressivement amené au douci et au poli, par l'emploi de poudres mordantes de plus en plus fines, suivant les procédés familiers aux opticiens.

Reste à savoir comment pratiquement le plan V peut être conduit de la façon que l'on vient de dire. En vertu de la propriété rappelée ci-dessus, il faut à cet effet : 1° établir, normalement au plan V, un arbre B, disposé dans le plan H et glissant dans un manchon oscillant autour d'un foyer de l'ellipse E (la fraction du foyer de l'ellipsoïde où les rayons ne se rencontrent pas); 2° relier par une bielle, de longueur réglable, le point de

rencontre de l'arbre B et du plan V, au centre de l'ellipse E. Au début du travail, la bielle doit recevoir une longueur supérieure au demi-grand axe a de l'ellipse E, pour attaquer le bloc de verre, puis être diminuée peu à peu, pour lui faire prendre, au moment du poli, la longueur a.

En vue d'éviter la formation de stries, sur la surface, il convient d'animer le plan V d'un double mouvement de rotation sur lui-même. A cet effet : 1° l'arbre B doit tourner avec une vitesse qui n'a pas besoin d'être rapide ; 2° au lieu de caler le plan V, sur l'arbre B, il faut le faire tourner également autour d'un axe secondaire, entraîné par B et disposé parallèlement à quelques centimètres.

La réalisation d'une machine, fondée sur les considérations qui précèdent et munie des organes propres à faire varier à volonté le grand axe de l'ellipse et la distance des foyers au centre, ne présenterait pas de difficulté particulière.

SPECTROSCOPIE. — *Recherches complémentaires sur la structure et la distribution des spectres de bandes.* Note de M. **H. Deslandres.**

I. En 1919, j'ai signalé 34 spectres de bandes distincts, qui sont unis par une relation simple. La fréquence de leur partie la plus brillante est, à une faible différence près, un multiple d'une même fréquence élémentaire, égale à 1062,5 (et désignée par la lettre d_1) [1]. Les spectres sont dus aux corps simples de la chimie organique, carbone, azote, oxygène, et aux composés gazeux les plus simples qu'ils forment entre eux ou avec l'hydrogène. Depuis j'en ai trouvé six autres, ayant la même origine et la même propriété, dans les publications sur les mesures spectrales, de plus en plus nombreuses; leur nombre total s'élève ainsi à 40. Dans l'ensemble, 16 d'entre eux sont des spectres d'absorption, les autres sont d'émission ; de plus, on en compte 29 dans les régions lumineuse et ultraviolette et 11 dans l'infrarouge.

La relation précédente entre les maxima de lumière a été reconnue sur une longueur déjà grande de l'échelle spectrale, au moins 6 octaves ; il convient seulement de rappeler que les deux parties principales, lumineuse ultraviolette et infrarouge, rapprochées par la loi, sont observées en réalité dans des conditions très différentes. Avec la région lumineuse ultraviolette,

(1) *Comptes rendus*, 169, 1919, p. 745 et 1361.

on dispose de l'œil et de la plaque photographique, extrêmement sensibles, qui décèlent des lumières très faibles; on peut employer des appareils puissants, de forte dispersion, qui résolvent les bandes en leurs derniers éléments, en raies fines très rapprochées. Bref, les fréquences ν des radiations d'un même spectre de bandes ont été représentées par une ou plusieurs formules, ayant la forme générale suivante ([1]) :

$$\nu = \left[F(np) \times m^2 + f(np) \times m \right] + \left[\frac{B}{2} \times n^2 + b_1 n \right] - \left[\frac{C}{2} \times p^2 + c_1 p \right] + K,$$

m, n, p étant les nombres entiers successifs, F et f des fonctions simples, B, C, b_1, c_1, K étant des constantes. Tous les spectres de bandes connus peuvent être rapportés à ces formules, plus ou moins simplifiées.

La formule précédente à trois variables met bien en relief la complexité de ces spectres, formés par trois groupes de vibrations qui s'ajoutent ou se retranchent. On en a donné cependant une explication satisfaisante, inspirée par la théorie des quanta et développée actuellement par de nombreux auteurs, en faisant, il est vrai, plusieurs hypothèses qui peuvent ne pas correspondre à la réalité. D'ailleurs un même corps, l'azote par exemple, a plusieurs spectres de bandes distincts, et le terme K de la formule peut être considéré comme variable. Ce terme représente la fréquence de la raie origine ou de la raie obtenue en donnant la valeur 0 aux trois variables m, n et p. Or je choisis pour raie origine la raie d'intensité maxima; on a donc $K = q d_1$, q étant un nombre entier et d_1 la fréquence élémentaire. Le spectre de l'azote dépend ainsi de quatre variables, et il sera bien difficile de remonter exactement aux causes premières du phénomène.

Dans la région infrarouge, d'autre part, l'étude expérimentale est beaucoup moins avancée; nous n'avons pas encore un détecteur très sensible pour les rayons calorifiques; et, avec les prismes employés le plus souvent, la dispersion est très petite. Les raies et même les bandes d'un même spectre ne sont plus séparées, mais réunies dans un même bloc large; on mesure seulement la fréquence du sommet de ce bloc, ou de la partie la plus intense. Cette donnée suffit pour la loi précédente qui rapproche les fréquences maxima de tous ces spectres, de l'infrarouge à l'ultraviolet.

([1]) Deslandres, *Comptes rendus*, **104**, 1887, p. 972; **134**, 1902, p. 747; **168**, 1919, p. 861 et 1179; **169**, 1919, p. 593, 745 et 1365

Récemment, l'emploi de réseaux spéciaux a assuré une dispersion plus grande, et la bande-bloc infrarouge a montré quelques divisions. En général, elle s'annonce comme plus simple que le spectre de bandes lumineux; elle dépendrait non plus de trois variables, mais seulement de deux. Souvent elle apparaît double avec deux maxima très voisins que sépare une partie un peu moins forte; elle peut alors être rapprochée de la bande ultraviolette du gaz ammoniac, mesurée avec soin par Fowler, considérée dans sa région comme exceptionnelle, qui offre le même caractère. On peut aussi, toutes proportions gardées, la comparer à la raie renversée et large des spectres de lignes. Dans le tableau inséré ci-après, les bandes de ce type sont désignées par les lettres do.; la fréquence indiquée est celle du milieu entre les deux maxima.

Dans l'ensemble, les fréquences maxima de ces 40 spectres de bandes se présentent comme les harmoniques d'une même vibration fondamentale; de plus, fait important, la même loi a été étendue récemment aux spectres de lignes [1]. En 1924, j'ai indiqué 58 raies, dues aux vingt premiers corps simples et les plus fortes de leur spectre de lignes, qui sont aussi, à de faibles différences près, les multiples de la fréquence 1062,5. La relation est nette surtout avec l'hélium et avec les corps simples dont le poids atomique est un multiple de 4. J'ai émis l'idée que la fréquence fondamentale était liée au noyau de l'hélium qui se retrouve dans les noyaux de tous les corps simples.

II. La question prend donc une ampleur de plus en plus grande, et doit retenir l'attention. Récemment j'ai repris l'étude des spectres de bandes, pour élucider plusieurs points encore obscurs des premières recherches.

Les spectres examinés en 1919 étaient dus à des gaz de structure simple, les corps composés étant l'oxyde de carbone, le gaz ammoniac, et la vapeur d'eau. Pour H^2O en particulier, j'ai noté d'abord une bande (ou bloc de bandes) très forte, qui est un multiple de d_1, puis trois bandes qui correspondent à des fractions simples de d_1, et sont représentées par $K = q\frac{d_1}{r}$, r étant un second nombre entier; mais d'autres bandes du même corps restaient en dehors. Je me suis proposé d'examiner pour chaque corps non plus quelques bandes privilégiées, mais toutes les bandes, et de rechercher les relations qui les unissent, en profitant des mesures récentes, plus précises que les anciennes. Les premiers résultats sont résumés dans le tableau

---

(1) *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 5 et 1006.

ci-dessous, qui montre un accord du spectre entier avec la fréquence élémentaire pour plusieurs gaz choisis parmi ceux qui ont la composition chimique la plus simple. Ces bandes sont d'absorption et l'on a ajouté deux bandes d'émission, particulièrement intéressantes, désignées par la lettre E.

BANDES D'ABSORPTION INFRAROUGES COMPARÉES AUX MULTIPLES OU SOUS-MULTIPLES DE d_1 (1062,5).

Longueur d'onde en μ.	Intensité d'absorption de 10 à 1 ; 10 étant la plus forte.	Nombre de vibrations.	Comparaison avec d_1 ou 1062,5.	Noms des observateurs ([1]).
		Oxygène.		
4,7	3	2125	$= 2d_1 + 0$	Coblentz, 1905
3,1	3	3226	$= 3d_1 + 39$	
0,31374 ([2])	"	31874	$= 30d_1 - 1$	Fowler, 1917
		Oxyde de carbone CO.		
4,67 do.........	4	2141	$= 2d_1 + 16$	Shefer et Thomas, 1920
2,35	1	4250	$= 4d_1 + 5$	
1,573	0,5	6357	$= 6d_1 - 15$	
0,4276E ([3])....	"	23386	$= 22d_1 - 11$	Baldet, 1924
		Acide cyanhydrique HCN.		
13,94 do.........	9	717,3	$= 2d_1/3 + 11$	Burmeister, 1913
7,08 do.........	7	1412	$= 4d_1/3 - 5$	Barher, 1924
4,73 do.........	1	2112,5	$= 6d_2/3 - 12$	
3,564	0,5	2806	$= 8d_1/3 - 27$	
3,04	5	3289	$= 28d_1/9 - 16$	

([1]) COBLENTZ, *Publications of the Carnegie Institution*, 1905; FOWLER, *Proceed. Roy. Soc.*, 93, 1917, p. 583; *Phil. Trans.*, 218, 1918, p. 351 ; SHEFER et THOMAS, *Zeits. f. Phys.*, 12, 1920, p. 330; BARKER, *Phys. Rev.*, 23, 1924, p. 200; SHIELKORK, *Zeits f. Phys.*, 31, 1925, p. 273; HETTNER, *Ann. de Phys.*, 55, 1918, p. 476, et *Zeits. f. Phys.*. 1, 1920, p. 365, et 31, 1925, p. 273; HOLGER WITT, *Zeits. f. Phys.*, 28, 1924, p. 236 et 249.

([2]) La bande $0^{\mu},313$ est une bande maxima du spectre d'absorption de l'ozone.

([3]) La bande $0^{\mu},427$ est une bande maxima du spectre des queues cométaires.

Longueur d'onde en μ.	Intensité d'absorption de 10 à 1; 10 étant la plus forte.	Nombre de vibrations.	Comparaison avec d_1 ou 1062,5.	Noms des observateurs.
		Gaz ammoniac NH^3.		
12,77	4	783	$= 3d_1/4 - 14$	Shielkork, 1924
9,345 do.	9	1070	$= 4d_1/4 - 7,5$	
6,32 do.	9	1582	$= 6d_1/4 - 12$	
2,938 do.	8	3437	$= 13d_1/4 - 16$	
2,22 do.	8	4505	$= 17d_1/4 - 11$	
1,935	5	5168	$= 19d_1/4 - 21$	
1,643	1	6086	$= 23d_1/4 - 23$	
1,298	0,5	7704	$= 29d_1/4 + 2$	
10,492 do.	9,5	953	$= 7d_1/8 + 23$	
5,709 do.	9	1752	$= 13d_1/8 + 25$	
3,896	1	2567	$= 19d_1/8 + 44$	
11,686	8,5	856	$= 13d_1/16 - 11$	
1,493	4	6698	$= 101d_1/16 - 2$	
0,33604E (¹)...	"	29758	$= 28d_1 - 8$	Fowler, 1918
		Vapeur d'eau H^2O (²).		
3,154 do.	4	3171	$= 9d_1/3 - 16$	Hettner, 1918 et 1920
1,870	8,5	5347	$= 15d_1/3 + 35$	
1,128	1,5	8865	$= 25d_1/3 + 11$	
0,944	0,5	10593	$= 30d_1/3 - 33$	
6,26 do.	10	1597	$= 9d_1/6 + 3$	
2,66 do.	10	3759	$= 21d_1/6 + 40$	
1,37 do.	7,5	2299	$= 41d_1/6 - 39$	
56,6	"	176,7	$= d_1/6 - 0,4$	Holger Witt, 1924
69,6	"	143,7	$= 2d_1/15 + 2$	
83	"	120,5	$= d_1/9 + 2,5$	
112,8 do.	"	88,6	$= d_1/12 + 0,1$	
167	"	59,88	$= d_1/18 + 0,85$	
		Méthane CH^4.		
7,7	7	1298	$= 6d_1/5 + 23$	Coblentz, 1905
3,31	4,5	3621	$= 14d_1/5 + 46$	
2,35	1,5	4250	$= 20d_1/5 + 0$	

(¹) La bande $0^{\mu},336$ est une bande d'émission du gaz ammoniac, qui est un multiple exact de d_1. Cette bande est, par la structure, comparable aux bandes infra-rouges marquées do. (double) sur le tableau.

(²) Hettner, dont j'ai adopté les mesures et les nombres de $0^{\mu},9$ à 7^{μ}, a représenté les bandes de la vapeur d'eau dans cette région par une formule basée sur le principe de combinaison. Les écarts entre les nombres calculés avec cette formule et les nombres observés sont plus grands que ceux du tableau ci-dessus.

Le corps qui absorbe la lumière choisit lui-même les radiations qui lui conviennent, et subit ainsi, semble-t-il, la contrainte minima. Il est indiqué d'étudier d'abord dans l'infrarouge l'absorption des gaz légers qui sont des corps simples, des gaz hydrogène, hélium, azote, oxygène; l'hélium surtout, pour les raisons indiquées plus haut, offre un intérêt puissant. Or nous ne connaissons encore le spectre d'absorption que pour l'oxygène, étudié en 1905 par Coblentz, et sur la petite épaisseur de 7^{cm}. Le spectre, il est vrai, est remarquable; il est constitué par deux bandes, qui sont dans le rapport des nombres 2 et 3. Très frappé par cette propriété, j'ai pensé que la fréquence 1 devait exister, et, après l'avoir retrouvée dans le gaz ammoniac, très différent de l'oxygène, j'ai compris qu'elle était d'intérêt général, ce que les recherches ultérieures ont vérifié de toutes les manières. L'oxyde de carbone, étudié ensuite, offre les fréquences 2, 4 et 6; il est formé de deux corps simples, dont les poids atomiques sont divisibles par 4.

L'acide cyanhydrique (HCN), d'autre part, donne un résultat nouveau. Les quatre premières fréquences croissent comme les nombres 2, 4, 6, 8 : mais elles ne sont pas des multiples de d_1, elles sont des multiples du tiers de d_1, de $d_1/3$. Or, le corps composé a justement trois atomes, et le dénominateur 3 pouvait être imposé par le nombre des atomes.

J'ai examiné aussitôt à ce point de vue les spectres d'absorption du gaz ammoniac (NH^3), de la vapeur d'eau (H^2O) du méthane (CH^4), et la même dépendance a été constatée. Le gaz ammoniac a huit bandes qui sont des multiples de $d_1/4$; la vapeur d'eau, avec 3 atomes, à quatre bandes rattachées à $d_1/3$; et le gaz méthane qui a 5 atomes offre trois bandes qui, à de faibles différences près, sont des multiples de $d_1/5$. Cependant toutes les bandes ne sont pas représentées de cette manière; avec NH^3, il en reste cinq qui ne s'accordent pas avec un multiple de $d_1/4$; mais le tableau montre qu'on peut les rattacher à un sous-multiple, trois bandes à $d_1/8$, et deux à $d_1/16$. Même résultat avec la vapeur d'eau; il faut seulement faire des réserves pour cette seconde partie du tableau. Lorsque la quantité répétée plusieurs fois diminue, il est plus facile de rattacher un nombre quelconque à un de ses multiples; on doit alors exiger que les écarts entre les nombres calculés et observés diminuent dans la même proportion, ce qui est réalisé pour la grande majorité de ces bandes.

Bref, pour les six gaz du tableau, choisis parmi les plus légers et les plus simples, les bandes d'absorption peuvent être représentées par la formule $K = q\frac{d_1}{r \times s}$, s étant un troisième nombre entier égal au nombre des

atomes dans la molécule [1]. La loi de distribution est donc assez simple; j'admets d'ailleurs qu'on applique à ces bandes le principe de combinaison, comme l'a fait déjà avec succès Hettner; plusieurs bandes faibles s'expliquent bien comme étant la somme de bandes fortes.

Il reste à reconnaître dans quelle mesure la loi s'étend aux autres spectres d'absorption, aux spectres de corps plus complexes; le plus souvent des mesures nouvelles, plus précises, seront nécessaires. Avec les gaz plus lourds, dans un premier examen, il a semblé que le nombre des anneaux d'électrons dans l'atome devait entrer en ligne de compte. Vraisemblablement cette étude fournira des données nouvelles sur la structure de la molécule et de l'atome.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comment agissent les températures élevées, compatibles avec la vie, sur le développement des cellules.* Note de M. **Marin Molliard.**

Considérons comme objet de recherche le *Sterigmatocystis nigra;* on sait que cette Mucédinée présente une vitesse de développement maxima à une température d'environ 36° C.; si les cultures sont réalisées à des températures plus élevées, s'étageant entre 36° et 44°, on observe une diminution progressive de la vitesse en question; en même temps le mycélium acquiert une série de caractères très particuliers.

Alors que les cellules formées à 36° sont allongées, très intriquées, constituant un mycélium compact et cassant, celles qui apparaissent vers 42°-44° sont renflées, vésiculeuses et souvent de dimensions géantes; leur mycélium cesse d'être cassant et a le même aspect que celui qui se développe à 36° dans un milieu à réaction franchement acide, contenant par exemple une quantité appréciable d'acide chlorhydrique libre; rappelons d'autre part qu'une allure identique se manifeste pour le mycélium de *Sterigmatocystis nigra* se développant en présence d'une très faible quantité de potassium.

La membrane cellulaire reste incolore en présence de l'iode lorsqu'il s'agit d'un mycélium développé à 36°; elle prend au contraire une coloration bleue très intense quand on fait agir l'iode sur des cellules développées

(1) Les bandes pour lesquelles q est un multiple de $r \times s$ sont celles déjà annoncées en 1919. D'autre part les bandes de l'oxygène et de l'oxyde de carbone, présentées ci-dessus comme des multiples de d_1, peuvent être considérées comme étant des multiples de $d_1/2$.

à une température de 40°-44°; il en est de même du liquide de culture et nous nous trouvons encore en présence d'un caractère qui apparaît à la température ordinaire lorsque le liquide de culture est suffisamment acide.

En troisième lieu, le mycélium reste stérile à des températures voisines de celle qui arrête tout développement; on peut montrer qu'il ne s'agit pas d'ailleurs ici de l'intervention d'une acidité particulière qui se trouverait réalisée dans le milieu nutritif; si nous faisons en effet se développer des cultures à 36°, que nous soutirions le liquide pour le remplacer par de l'eau pure, puis que nous portions certaines de ces cultures à 43°, les autres étant maintenues à 36°, nous constatons que les premières se couvrent rapidement de conidies alors que les secondes restent absolument stériles. Ici encore nous obtenons par l'action d'une température élevée un caractère morphologique qui apparaît à 36° lorsque le liquide est suffisamment acide ou lorsqu'il ne contient qu'une très faible quantité de potassium.

Enfin mon attention a été attirée sur la variation de la teneur en cendres de mycéliums développés à des températures comprises entre 36° et 44°; pour des poids comparables de mycélium, cette teneur, rapportée à 100 de matière sèche, présente les valeurs suivantes, nettement décroissantes avec la température :

Températures des cultures.....	36°	38°	40°	42°	43°	44°
Teneur en cendres pour 100.....	3,67	2,68	2,38	1,37	1,00	0,72

Si le mycélium développé à 44° vient à être porté à une température un peu supérieure il cesse de s'accroître et sa teneur en cendres prend une valeur d'environ 4 pour 100; il s'agit alors de l'intervention d'une température mortelle.

Les cendres obtenues à partir des mycéliums qui ont effectué leur croissance aux diverses températures considérées offrent des caractères très différents, indiquant que leur composition est également modifiée; celles qui correspondent à 36°-40° sont facilement fusibles, elles contiennent toujours un peu de carbone non brûlé, elles sont très hygroscopiques; celles qui proviennent de mycéliums développés à 43°-44° sont absolument blanches, non hygroscopiques et non fusibles; nous retrouvons encore ici des faits en tout points comparables à ceux que nous avons signalés précédemment à propos de l'action de milieux acides sur le *Sterigmatocystis nigra*.

Il nous paraît intéressant de mettre en évidence cette convergence de caractères présentés par une même cellule sous l'action des températures élevées, des acides libres ou par inanition potassique; c'est cette dernière

condition qui nous paraît agir en fin de compte dans tous les cas; elle intervient directement lorsque l'on prive le liquide nutritif de potassium; les autres conditions agissent, d'une manière d'ailleurs indépendante, en provoquant une inanition minérale par une diminution de la perméabilité de la membrane cytoplasmique; si les cellules du *Sterigmatocystis nigra* cessent de présenter toute croissance à 45°; comme elles cessent leur développement à 36° en présence d'une acidité suffisante, il semble bien que ce soit sous l'action d'une même cause profonde, consistant dans l'imperméabilité complète du protoplasme vis-à-vis des substances minérales.

Que le mycélium venant à subir une température de 45° présente une teneur en cendres supérieure à celle qui est réalisée à 36°, cela tient de toute évidence à ce qu'alors la membrane cytoplasmique a perdu les propriétés qu'elle possède tant qu'elle reste vivante et se laisse traverser, sans aucune élection, par toutes les substances.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la coagulation de la caséine en présence des sels de chaux en solution acide.* Note de M. L. LINDET.

La Note que je présente d'autre part au nom de M. Porcher (ci-après, p. 1534) m'engage à publier dès à présent certaines expériences relatives au rôle des sels de chaux, en présence des acides, sur la coagulation de la caséine.

Le caillage spontané du lait n'est pas dû au seul fait que les ferments lactiques l'ont acidifié; il tient à ce que l'acide lactique formé a dissous la chaux qui minéralisait la caséine, qu'elle soit à l'état de caséinate ou de phosphate, ou que ce phosphate ait été formé, aux dépens des phosphates alcalins, par l'addition de chlorure de calcium, que j'ai préconisé en 1913 et qui se répand de plus en plus en fromagerie; voici l'expérience type :

On précipite par exemple de la caséine d'un lait écrémé par de l'acide lactique (environ 6^g par litre), on lave le précipité et on le traite par la même quantité d'acide lactique et à la même dilution que tout à l'heure. On constate qu'il passe dans les filtrats plus de chaux que d'acide phosphorique, celui-ci semblant spécialement retenu par la caséine, à ce point que la caséine qui, au début, renfermait 3,50 à 3,55 d'acide phosphorique et 3,10 à 3,80 pour 100 de chaux, ne conserve plus que 2,10 à 2,02 d'acide phosphorique et 1,50 à 0,89 pour 100 de chaux; si ces deux éléments étaient groupés de façon à constituer du phosphate de chaux, la formule de

ce phosphate, au lieu d'être $(PO^4)^2Ca^{2,2-2,6}$, ne serait que $(PO^4)^2Ca^{1,86-1,13}$.

De plus, la caséine, qui, jusqu'ici, était restée porcelanée, se montre, en présence de l'acide lactique en excès et, au fur et à mesure que la chaux se solubilise, translucide et se transforme en gelée, qui, si elle n'est pas trop chargée en caséine colloïdale, filtre à travers le papier.

Il suffit, pour faire reprendre à la caséine son aspect coagulé, d'ajouter du chlorure de calcium qui la précipite intégralement, tandis que le sel de calcium passe entièrement dans les liqueurs; le phénomène est donc bien purement physique. La caséine ainsi précipitée retient encore, par adsorption, à peu près la même dose d'acide phosphorique qu'avant l'addition de chlorure de calcium, tandis que la chaux, encore adhérente, a été complètement dissoute par l'acide lactique, à la suite de cette nouvelle coagulation, comme le montre le tableau suivant :

	Gelées contenant par litre			
	101g de caséine		58g de caséine.	
	Pour 100 de la caséine		Pour 100 de la caséine	
	avant $CaCl^2$.	après $CaCl^2$.	avant $CaCl^2$.	après $CaCl^2$.
P^2O^5	2,10	2,16	2,02	1,88
CaO	1,50	0,02	0,89	0,00
Formule correspondante.	$(PO^4)^2Ca^{1,86}$	$(PO^4)^2Ca^{0,4}$	$(PO^4)^2Ca^{1,13}$	$(PO^4)^2Ca^0$

Il semble donc que le lait, qui est par lui-même très légèrement acide (moins de 2g d'acide lactique par litre), est sur la limite de la coagulation; or, cette acidité n'a pas encore dissous assez de chaux pour faciliter la coagulation; mais que l'acidité augmente spontanément ou artificiellement, que l'on échauffe le lait, et dès lors le caséino-phosphate de chaux en présence de l'acide provoque la coagulation de la caséine; mais l'acide seul est impuissant, puisque, au contraire, il le dissout. Malheureusement on ne saurait mesurer cette solubilité, parce qu'elle est colloïdale et qu'elle dépend du filtre qui pourrait être employé.

On peut substituer tous les acides à l'acide lactique pour la décalcification de la caséine, de même que la caséine, une fois en gelée, peut être reprécipitée par un sel de chaux, du phosphate ou de l'oxalate dissous dans l'acide acétique, du sucrate, du citrate, du phénate, etc.

L'acide phosphorique coagule naturellement le lait, et dans le sérum écoulé on retrouve du phosphate bibasique, ne réagissant pas à l'hélianthine; l'addition d'acide phosphorique sur le caillé le transforme également en gelée très pauvre en chaux, que le chlorure de calcium précipite de nouveau intégralement, sans laisser de traces dans la caséine.

BOTANIQUE. — *Sur la culture d'une Algue phéosporée épiphyte*, Strepsithalia Liagoræ *Sauv*. Note (¹) de M. C. **Sauvageau**.

J'ai fait connaître en 1896 le genre *Strepsithalia* (²) d'après des matériaux (échantillons d'herbier et fragments de l'hôte conservés dans l'alcool) recueillis par Thuret et Bornet, à Guéthary (Basses-Pyrénées). J'en ai décrit deux espèces épiphytes, d'ailleurs fort voisines, *S. curvata*, sur l'*Helminthocladia purpurea*, et *S. Liagoræ* sur le même support et sur le *Liagora viscida*. Deux ans plus tard, après avoir moi-même récolté le *S. Liagoræ*, j'ai ajouté quelques renseignements à ma description (³).

La fréquence de l'*Helminthocladia* est irrégulière à Guéthary (⁴), mais le *Liagora* y apparaît chaque année vers le milieu du printemps, devient rare à la fin d'août et disparaît en septembre; le *S. Liagoræ* y constitue des taches dont la teinte varie, suivant leur âge, du jaune brun clair au brun très foncé (⁵); il y est commun et fructifie abondamment.

Tandis que les individus étudiés en 1896 présentaient parfois simultanément les deux sortes de sporanges (⁶), tous ceux de mes récoltes, que j'ai examinés, m'ont offert uniquement l'une ou l'autre sorte; toutefois, des pulvinules porteurs d'organes reproducteurs différents sont parfois contigus ou mélangés, mais les sporanges uniloculaires paraissent être beaucoup plus communs que les autres, tout au moins au mois d'août.

Mes premiers essais de culture datent de 1921 : deux vieux *Helminthocladia*, récoltés le 4 août, étaient pourvus du *Strepsithalia*; sur l'un, les deux sortes de sporanges étaient plus ou moins mélangées; sur l'autre, l'épiphyte présentait uniquement des sporanges uniloculaires. J'ai conservé plus de deux mois et en bon état, mais sans fructification, des plantules provenant de ceux-ci; cet épiphyte croît donc bien en captivité.

(¹) Séance du 4 mai 1925.

(²) *Sur le* Strepsithalia, *nouveau genre de Phéosporée* (*Journ. de Bot.*, 10, 1896, p. 53-65).

(³) *Sur quelques Myrionémacées* (*Ann. Sc. nat. Bot.*, 8ᵉ série, 5, 1898, p. 21).

(⁴) *Sur la dissémination et la naturalisation de quelques Algues marines* (*Bull. Institut océanographique*, nº 342, 1918, p. 21).

(⁵) Ces taches sont fréquemment allongées en bande sur une face seulement du *Liagora*, et cela sur divers points de sa longueur. Les individus frais, étudiés dans l'eau de mer, ne sont pas entourés d'une abondante gelée comme lorsque, après avoir été conservés dans l'alcool, ils sont étudiés dans l'eau douce.

(⁶) *Loc. cit.*, p. 9 et 13.

Les 11 et 12 août 1923, l'examen de nombreux *Liagora* m'a montré seulement deux *S. Liagoræ* porteurs de sporanges pluriloculaires; tous les autres étaient munis uniquement de sporanges uniloculaires. Le 26 août, alors que le *Liagora* devenait rare, j'ai vu seulement des sporanges uniloculaires; ces derniers m'ont servi à établir deux cultures cellulaires. Les zoospores, munies d'un seul chromatophore, fournissent des embryospores arrondies de 6^{μ}; celles-ci germent promptement en tube de 3^{μ}; le filament rampant s'élargit en s'allongeant, se ramifie irrégulièrement, porte çà et là des filaments couchés ou dressés, plus ou moins flexueux dont les cellules ont l'irrégularité des filaments rampants. Les plantules se développèrent très bien, s'enchevêtraient et il devint bientôt impossible de distinguer ce qui appartenait à l'une ou à l'autre; huit mois plus tard, en avril 1924, elles formaient un épais feutrage stérile. Cependant, tandis que certains filaments restaient cylindriques, d'autres se modifiaient peu à peu; leurs cellules se gonflèrent, devinrent doliiformes ou plus ou moins arrondies, le chromatophore diminua d'importance relative, la fucosane devint plus abondante et en globules plus gros. En août suivant, le feutrage s'affaissait sans avoir fructifié, les cellules disposées en chapelets montraient une tendance à s'isoler, les cultures dépérissaient et semblaient se préparer à revêtir un état quiescent comme celui que j'ai constaté chez un *Mesogloia* (1). Pour essayer de les raviver, le 21 août 1924, je remplaçai l'eau de mer ordinaire par de l'eau renfermant $1^{g},5$ de nitrate de soude par litre, et une trace de phosphate de chaux, recommandée par Kylin. Ce fut pour elles un stimulant très actif; la plupart des cellules arrondies formèrent, comme si elles germaient, perpendiculairement au filament primitif, un filament de croissance rapide, l'ensemble constituant un nouveau feutrage qui, dès le milieu de septembre, me fournit quelques sporanges pluriloculaires identiques à ceux dont il est question plus loin.

En 1924, j'ai établi de nombreuses cultures cellulaires avec des sporanges pluriloculaires et des sporanges uniloculaires récoltés le 15 août. Les pulvinules portant les premiers provenaient d'un *S. Liagoræ* envahissant un vieux *Nemalion lubricum* sur une longueur de 1^{cm}; les seconds furent pris sur le *Liagora*. Une fois les embryospores adhérentes, j'ai vérifié que les parcelles ayant fourni les déhiscences étaient pures de tout mélange, et les lames de verre furent placées dans la solution de Kylin.

---

(1) *Sur l'état quiescent prolongé d'une Algue phéosporée éphémère* (*Comptes rendus*, 176, 1923, p. 478).

Ces cultures comparatives permettent de dire que le *Strepsithalia* ne présente pas l'*hétéroblastie* que j'ai fait connaître chez divers *Castagnea* et *Ascocyclus* (1). Les zoospores des sporanges pluriloculaires fournissent des embryospores un peu plus larges que celles des sporanges uniloculaires; aucune ne m'a montré deux points rouges. Les unes et les autres germent en filament rampant qui se ramifie; déjà au milieu de septembre des filaments mesuraient 1200^{μ} à 1500^{μ} de longueur. Après quelques mois, mes cultures, qui avaient débuté dans une goutte d'eau, constituaient un feutrage large de 2^{cm} et épais de 1 à 2^{mm} d'où sortaient des poils longs et nombreux munis d'une courte et mince collerette basilaire (2).

Elles restèrent néanmoins assez longtemps stériles et quelques rares sporanges pluriloculaires apparurent seulement en décembre; à la fin de février 1925, ils étaient nombreux dans certaines cultures, tandis que d'autres cultures restaient presque stériles; mais à la fin d'avril toutes en étaient abondamment pourvues et les sporanges pluriloculaires vidés y étaient infiniment plus nombreux que les sporanges pleins, comme si la fructification touchait à sa fin; d'ailleurs, la structure toruleuse de beaucoup de filaments indique le déclin des cultures. Ces sporanges généralement simples, parfois ramifiés soit à leur base, soit à un niveau variable de leur hauteur, sont pédicellés ou sessiles et dans ce cas leur cellule basilaire, appartenant au filament, vide aussi parfois son contenu. Leur longueur moyenne dépasse celle qu'ils atteignent quand le *Strepsithalia* croît sur une Némaliée, car les sporanges longs de 90^{μ} sur 9^{μ} de plus grande largeur ne sont pas rares. Je n'ai pas assisté à leur déhiscence, mais les zoospores produisent des plantules de seconde génération qui paraissent identiques à celles de première génération.

Quelques-unes des plantules de seconde génération, nées en décembre, montraient déjà des sporanges pluriloculaires vidés à la fin de février; à la fin d'avril, deux de mes cultures en possédaient beaucoup, tandis que celles des autres cultures étaient encore stériles. Quoi qu'il en soit, les plantules de seconde génération, bien que nées dans les mêmes vases de culture, sont donc plus rapidement fertiles que celles de première génération. En aucun point je n'ai vu de sporanges uniloculaires. Mes cultures ravivées de 1923,

---

(1) *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 1381 et 1576.

(2) Cette collerette caliciforme, témoin d'une origine endogène du poil, existe aussi sur les plantes récoltées dans la nature, où je ne l'ai pas remarquée autrefois (*Myrionémacées*, *loc. cit.*, p. 47).

qui avaient fructifié dès septembre 1924, vivaient encore en avril dernier; leurs plantules de seconde génération avaient elles-mêmes fructifié, mais à cause de l'encombrement des plantules et des Diatomées, je ne puis décider si elles ont fourni des plantules fertiles de troisième génération.

Ainsi, la culture de zoospores des sporanges uniloculaires et des sporanges pluriloculaires, pris dans la nature, m'a fourni des plantules, semblables entre elles, dont les organes reproducteurs de première et de seconde génération furent uniquement des sporanges pluriloculaires. Elles ressemblaient à un vigoureux *Streblonema*, et le faible dimorphisme qui les sépare des individus épiphytes de la nature pourrait, à la rigueur, être attribué à leur croissance en captivité. Ces cultures contribuent à expliquer comment le *S. Liagoræ* se maintient pendant l'hiver et peut envahir les Némaliées qui apparaissent au printemps. Toutefois, à la fin d'avril dernier, alors que j'avais déjà obtenu deux générations de sporanges pluriloculaires déhiscés, les *Liagora, Helminthocladia* et *Nemalion* n'avaient pas encore paru sur les rochers de Guéthary; si les choses se passent dans la nature comme dans mes cultures, c'est que les germes qui ensemenceront ces Némaliées proviendront d'une troisième, sinon d'une quatrième génération.

M. **Ch. Lallemand** fait hommage à l'Académie de publications de la Section de Géodésie, de l'Union géodésique et géophysique internationale: *Comptes rendus de la première Assemblée générale, réunie à Rome en mai* 1922, rédigés et publiés par le secrétaire le colonel Georges Perrier avec plusieurs fascicules du *Bulletin géodésique*.

M. **Maurice de Broglie** fait hommage à l'Académie d'une édition, par lui refondue et augmentée de trois chapitres, de l'ouvrage de Lucien Poincaré, intitulé : *La Physique moderne, son évolution*.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la place d'Astronome titulaire vacante à l'Observatoire de Paris, pour la première ligne, M. *Jules Baillaud* obtient 39 suffrages, contre 6 à M. *Pierre Salet* et 3 à M. *P. Fatou*. Il y a 1 bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, M. *Pierre Salet* obtient 35 suffrages contre 6 à M. *Lambert* et 1 à M. *Fatou*.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts comprendra :

En première ligne. . . . . M. **Jules Baillaud**.
En seconde ligne. . . . . M. **Pierre Salet**.

CORRESPONDANCE.

M. **Jean Rey** prie l'Académie de vouloir bien le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Division des Applications de la Science à l'Industrie, par le décès de M. *Ch. Rabut*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Le métabolisme de base : Physiologie*, par Émile-F. Terroine; *Pathologie*, par Edgard Zunz. (Présenté par M. Henneguy.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Généralisation d'une inégalité de A. Markoff*. Note [1] de M. **V. Romanowsky**, transmise par M. Émile Borel.

L'éminent géomètre russe A. Markof, dans son *Calcul des probabilités* (en russe, p. 61 de la 3e édition), en démontrant les inégalités célèbres de Tchebycheff, se sert de la proposition suivante :

Si une variable u ne prend que des valeurs positives, ayant chacune une probabilité définie, et si A désigne espérance mathématique de u et t un nombre quelconque, la probabilité de l'inégalité $u \leqq At^2$ est plus grande que $1 - \frac{1}{t^2}$.

Cette proposition peut être mise dans la forme

$$P(u \leqq \alpha) > 1 - \frac{E(u)}{\alpha}, \tag{1}$$

[1] Séance du 4 mai 1925.

où $P(u \leqq \alpha)$ désigne la probabilité de l'inégalité $u \leqq \alpha$, α étant une quelconque quantité positive et $E(u)$ désignant l'espérance mathématique de u. C'est cette inégalité que je me propose de généraliser dans cette Note.

Considérons ν quantités $u_1, u_2, \ldots, u_\nu$ telles que $u_h (h = 1, 2, \ldots, \nu)$ prend des valeurs $u_{h_1}, u_{h_2}, \ldots, u_{hn_h}$ ayant les probabilités $p_{h_1}, p_{h_2}, \ldots; p_{hn_h}$. Nous supposerons que

$$(2) \qquad \sum_{i=1}^{n_h} p_{hi} = 1 \qquad (h = 1, 2, \ldots, \nu).$$

Nous supposerons de plus qu'il dépend du hasard avec laquelle des quantités $u_1, u_2, \ldots, u_\nu$ se fait une épreuve et que la probabilité de faire une épreuve avec $u_h (h = 1, 2, \ldots, \nu)$ est p_h. En supposant que les quantités $u_1, u_2, \ldots, u_\nu$ sont les seules possibles dans nos épreuves, nous aurons

$$(3) \qquad \sum_{h=1}^{\nu} p_h = 1.$$

Nous considérons maintenant deux suppositions sur les valeurs des quantités u_h. Nous supposerons d'abord qu'elles sont toutes positives, et soit $k_h \leqq n_h$ un nombre tel que, pour $h = 1, 2, \ldots, \nu$, les valeurs

$$u_{h_1}, \quad u_{h_2}, \quad \ldots, \quad u_{hk_h} \quad \text{sont} \quad \leqq \alpha$$

et les valeurs

$$u_{h,k_h+1}, \quad u_{h,k_h+2}, \quad \ldots, \quad u_{hn_h} \quad \text{sont} \quad > \alpha,$$

α étant une quantité positive. On aura alors

$$\sum_{h=1}^{\nu} p_h \mathcal{E}(u_h) = \sum_{h=1}^{\nu} p_h \sum_{i=1}^{n_h} p_{hi} u_{hi}$$
$$> \alpha \sum_{h=1}^{\nu} p_h \sum_{i=k_h+1} p_{hi},$$

d'où, en se servant des égalités (2) et (3), il est facile de conclure que

$$(4) \qquad \sum_{h=1}^{h} p_h \sum_{i=1}^{k_h} p_{hi} > 1 - \frac{1}{\alpha} \sum_{h=1}^{\nu} p_h E(u_h).$$

Or la première partie de cette inégalité n'est autre chose que la probabilité que u_1 ou u_2 ou ... ou u_ν ne sera plus grande que α, c'est ce que nous désignerons par le symbole $P(u_1 \bigcup u_2 \bigcup \ldots \bigcup u_\nu \leqq \alpha)$.

Ainsi nous obtenons la généralisation suivante de l'inégalité de Markoff :

$$(5)\qquad P(u_1 \cup u_2 \cup \ldots \cup u_\nu \leqq \alpha) > 1 - \frac{1}{\alpha}\sum_{h=1}^{\nu} p_h E(u_h).$$

En second lieu, nous supposerons que chacune des quantités $u_1, u_2, \ldots, u_\nu$ peut avoir des valeurs du signe quelconque positives autant que négatives. Soit $\varepsilon > 0$ une quantité quelconque et désignons par

$$P(-\varepsilon \leqq u_1 \cup u_2 \cup \ldots \cup u_\nu \leqq \varepsilon)$$

la probabilité que u_1 ou u_2 ou ... ou u_ν prendra les valeurs comprises dans l'intervalle $(-\varepsilon, \varepsilon)$. Alors il est aisé de s'assurer que l'on aura

$$(6)\qquad \mathfrak{P}(-\varepsilon \leqq u_1 \cup u_2 \cup \ldots \cup u_\nu \leqq \varepsilon) > 1 - \frac{1}{\varepsilon^2}\sum_{h=1}^{\nu} p_h \mathcal{E}(u_h^2).$$

Cette inégalité peut être considérée comme une généralisation de l'inégalité bien connue de Tchebycheff.

En concluant, nous signalerons une application de l'inégalité (6) à la théorie de corrélation. Soient x et y deux quantités liées par une corrélation linéaire avec le coefficient de corrélation r et avec les écarts moyens quadratiques σ_x^2 et σ_y^2. Soient y_h^0 la moyenne des valeurs observées de y correspondant à $x = x_h$ (nous supposerons que x prend les valeurs x_1, $x_2, \ldots, x_m$), et Y_h l'espérance mathématique de y quand $x = x_h$. Alors on aura

$$(7)\qquad \mathfrak{P}(-\varepsilon \leqq y_1^0 - Y_1 \cup y_2^0 - Y \cup \ldots \cup y_m^0 - Y_m \leqq \varepsilon) > 1 - \frac{\sigma_y^2(1 - r^2)}{\varepsilon^2}.$$

Quand x et y sont liés par une corrélation non linéaire, on aura

$$(8)\qquad \mathfrak{P}(-\varepsilon \leqq y_1^0 - Y_1 \cup y_2^0 - Y_2 \cup \ldots \cup y_m^0 - Y_m \leqq \varepsilon) > 1 - \frac{\sigma_y^2(1 - \eta_y^2)}{\varepsilon^2},$$

η_y étant ce qu'on appelle en anglais *correlation ratio* de y et x.

RELATIVITÉ. — *La variation de la masse.* Note de M. J. **Le Roux**, présentée par M. G. Kœnigs.

D'après la théorie de la relativité la masse d'un mobile est fonction de sa vitesse.

Il paraît utile d'examiner la portée exacte de cette proposition, afin de reconnaître si elle est en opposition réelle avec les principes de la mécanique classique, ou si la contradiction apparente repose simplement sur une différence dans le sens des mots.

La mécanique relativiste ne considère en général qu'un seul point mobile. Si elle en considérait plusieurs, on pourrait constater qu'il y subsiste une propriété de la masse analogue à celle de la mécanique classique.

Considérons deux mobiles dont les masses au repos soient m_0 et m'_0. Si ces deux mobiles étaient en mouvement avec la même vitesse v, leurs masses relativistes homologues (transversales ou longitudinales) seraient de la forme

$$m_v = m_0\varphi(v) \qquad m'_v = m'_0\varphi(v).$$

D'où

$$\frac{m_v}{m'_v} = \frac{m_0}{m'_0}.$$

Le rapport des masses homologues est donc indépendant de la vitesse commune.

Si l'on prend comme terme de comparaison la masse d'un corps déterminé, jouant le rôle d'unité, la masse relativiste d'un autre mobile quelconque sera en rapport constant avec celle du corps unitaire, supposé placé dans les mêmes conditions de vitesse.

C'est à cette constante caractéristique que la mécanique classique réserve le nom de masse.

Quand on passe au rôle de la masse en dynamique on trouve une apparente divergence entre les deux théories.

La mécanique relativiste part de la considération des formules de composition des pseudo-vitesses dans la transformation de Lorentz, tandis que la mécanique classique part de la composition des vitesses dans les mouvements de translation euclidienne. Les deux points de vue sont différents, ils ne sont pas contradictoires.

Les équations du mouvement d'un point mobile en mécanique relativiste s'écrivent dans la forme suivante :

$$(1) \qquad \frac{d}{dt}\left(\frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\frac{dx}{dt}\right) = \mathrm{F}_x, \qquad \ldots,$$

F_x, F_y, F_z désignant les projections de la force relativiste sur les axes de coordonnées rectangulaires.

Ce système d'équations est du second ordre. Si on le résout par rapport aux trois dérivées secondes des coordonnées, on pourra évidemment écrire le résultat sous la forme

$$(2) \qquad m_0 \frac{d^2 x}{dt^2} = \varphi_x, \qquad \ldots$$

Ce sont les équations du même mouvement dans la mécanique newtonienne, la masse étant m_0 et la force newtonienne ayant pour composantes, *par définition*, φ_x, φ_y, φ_z.

Inversement, tout système de la forme (2) pourra se mettre sous la forme (1) pourvu que l'on ait $1 - \frac{v^2}{c^2} \neq 0$. Les deux formes sont donc équivalentes, mais nous constatons que le mot *force*, au sens relativiste, n'a pas la même signification que dans la mécanique classique quand il s'agit de points en mouvement.

Au point de vue de la confrontation avec l'expérience, la question se pose de savoir si la force mesurée expérimentalement correspond à la définition newtonienne ou à la définition relativiste, ou si elle ne correspond ni à l'une ni à l'autre. L'examen des faits nous montre que les mesures de forces sont des mesures statiques, qui ne s'effectuent que sur des corps en repos par rapport aux instruments de mesure et ne fournissent aucun renseignement sur les forces dépendant de la vitesse. Le mouvement d'un corps dans un champ de forces statiques peut être très différent de celui qui serait produit par les forces de ce champ. Tel est, par exemple, le mouvement des projectiles pesants dans l'air.

Pour les mouvements de cette nature nous commençons par étudier expérimentalement les mouvements produits dans des conditions très variées.

Connaissant les lois des mouvements observés, nous en déduisons l'expression de la force, en identifiant les équations différentielles du mouvement avec les résultats de l'observation.

De sorte que c'est la forme choisie pour les équations du mouvement qui servira de *définition* à la force.

Suivant que l'on prendra le type (1) ou le type (2) on obtiendra la force relativiste ou la force newtonienne.

L'une n'est pas plus exacte que l'autre et nulle expérience ne peut trancher un différend basé sur des définitions de mots.

Nous nous trouvons en présence de deux langages différents qui peuvent servir à décrire les mêmes phénomènes.

En particulier, tout mouvement représentable à l'aide d'une force relati-

viste constante et d'une masse relativiste fonction de la vitesse, peut aussi être représenté par la considération d'une masse newtonienne constante et d'une force fonction de la vitesse.

Au point de vue de la constance ou de la variabilité de la masse, l'affirmation de la mécanique newtonienne est aussi exacte que celle de la mécanique relativiste.

Les deux propositions ne sont pas contradictoires parce qu'elles ne s'appliquent pas à la même chose.

MAGNÉTISME. — *Sur l'oxyde ferrique ferromagnétique.* Note de M. **Raymond Chevallier**, présentée par M. M. Brillouin.

Au cours de travaux sur l'aimantation des roches et des terres cuites, j'ai été amené à étudier des agglomérés chaldéens, de moment magnétique permanent élevé et à chercher quels constituants ferromagnétiques leur communiquait cette aimantation. J'ai trouvé qu'un oxyde ferrique dilué dans la masse concourait toujours au moment magnétique global et pour certains agglomérés créait ce moment tout entier. Comme conséquence de ces résultats j'ai cherché à reproduire artificiellement cet oxyde; j'y suis arrivé par la voie suivante.

Il existe dans le commerce un oxyde noir léger de fer, en poudre très fine très magnétique et de constitution proche de Fe^3O^4. Un dosage du fer ferreux et du fer total m'a donné par exemple, pour l'oxyde noir :

Fe^2O^3	0,65
FeO	0,35

Alors que l'oxyde Fe^3O^4 théorique fournirait :

Fe^2O^3	0,69
FeO	0,31

Cet oxyde noir contient également un peu de fer libre, en très petite quantité d'ailleurs, puisque la poudre ne donne pas de dégagement gazeux en milieu acide. Ce fer peut être mis en évidence par le cuivre qu'il déplace quand cette poudre reste en contact avec une solution cuivrique. Si l'on élève à l'air la température de cet oxyde noir vers 350°, l'oxydation s'amorce en un point, quelquefois avec incandescence et se propage rapidement sur toute la surface. Le même phénomène se produit d'ailleurs si l'on a pris soin de priver l'oxyde noir de son fer libre. L'oxyde final beaucoup plus jaune

que l'oxyde ferrique habituel et tout semblable à celui signalé récemment par MM. Abraham et Planiol ([1]) n'a pas révélé d'oxyde ferreux ni de fer à l'analyse (moins de 0,0015 de FeO par gramme de produit).

J'ai alors étudié par une méthode balistique les propriétés magnétiques de cette substance. Elle était enfermée dans un petit ballon que l'on introduisait à l'intérieur d'une bobine plate fermée sur un galvanomètre. Le tout était placé au centre d'un solénoïde. A vide le flux traversant la bobine plate était compensé. Après introduction de l'échantillon, on obtenait à l'établissement du champ une première impulsion; à la suite d'ouvertures et fermetures répétées l'impulsion tendait vers une valeur limite. On retirait alors le ballon de la bobine plate, notant la déviation nouvelle, qui mesurait l'aimantation permanente. Le champ inducteur, dans les expériences qui suivent, a conservé une valeur constante de 174 gauss. L'impulsion est rapportée à 1^g de substance.

1° J'ai d'abord constaté qu'à la suite de la transformation chimique, les propriétés ferromagnétiques *instantanées* restaient sans changement, comme cela se dégage du tableau suivant :

Oxyde noir.				*Oxyde ferrique* (400°).			
N° de l'échantillon.	Première impulsion.	Impuls. limite.	Aimantation permanente.	N° de l'échantillon.	Première impulsion.	Impuls. limite.	Aimantation permanente.
1.......	35,9	30,3	4	1.......	40,8	34,5	6,25
2.......	38,3	34,2	3,2	2.......	39,6	33,8	5,7
3 ([2])....	42,4	36,8	4,3	3.......	39,4	33,6	6,5
Moy...	38,8	33,8	3,8	Moy...	39,9	33,9	6,15

L'aimantation permanente diffère au contraire pour les deux oxydes. L'oxyde ferrique semble, en particulier, posséder une grande viscosité qui fera l'objet d'une étude ultérieure.

2° J'ai ensuite étudié l'influence de la température. On chauffait l'oxyde rouge une demi-heure à une température constante, puis on mesurait ses propriétés magnétiques comme précédemment. Les résultats du tableau suivant sont rapportés à 1^g de substance :

([1]) H. Abraham et R. Planiol, *Sur le sesquioxyde de fer magnétique* (*Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1328).

([2]) Recuit à 175° 40 minutes.

Température.	Première impulsion.	Impulsion limite.	Aimantation permanente.
°			
400	31,9	33,9	6,15
500	42,5	35,5	6,7
580	38,6	32,5	5,1
610	26,5	23,8	4,2
645	13,5	11,9	1,6
690	3,6	2,95	0,5
745	0,7	0,5	0,1

a. On voit que le ferromagnétisme disparaît rapidement entre 600° et 700°, mais que toutefois il ne disparaît pas totalement. Si, en effet, on porte un quart d'heure vers 900° l'oxyde ferrique ou l'oxyde noir, on obtient de nouveau une poudre noire très ferromagnétique. La décomposition de Fe^2O^3 en magnétite doit alors intervenir et limiter la disparition du magnétisme.

b. Le temps de chauffe a naturellement une influence. Les nombres du tableau ne sont pas des limites. Ainsi l'oxyde (645°) chauffé de nouveau une heure et demie à la même température a perdu encore du magnétisme. On aboutit alors aux trois impulsions

9,4 8 1

c. La transformation semble bien irréversible. L'oxyde (745°) recuit par exemple deux heures et quart à 550° a conservé ses propriétés magnétiques invariables.

Remarque. — Les grandeurs absolues des moments magnétiques mis en jeu se déduiront du résultat suivant :

Chaque unité d'impulsion des tableaux correspond à un moment spécifique de l'ordre du *dixième* de C. G. S.

MAGNÉTISME. — *Sur l'aimantation des ferronickels.* (*Propriétés thermomagnétiques*). Note de M. **Marcel Peschard**, présentée par M. A. Cotton.

Mes expériences ont porté sur une série de 30 ferronickels très purs. J'ai cherché à déterminer quels sont les alliages magnétiquement réversibles et quels sont les irréversibles ; à séparer nettement d'une part les points de Curie, d'autre part les températures de transformations allotropiques. J'ai réuni les résultats dans le diagramme ci-après (*fig.* 3).

1° Les ferronickels contenant plus de 34,4 pour 100 Ni sont *parfaitement réversibles :* le ferromagnétisme disparaît (et réapparaît) pour chacun d'eux au point de Curie.

2° Les ferronickels contenant moins de 34,4 pour 100 de nickel sont irréversibles. La composition Ni = 34,4 correspond à la combinaison Fe^2Ni maintes fois signalées (Ch.-Ed. Guillaume; P. Weiss et G. Foëx; P. Chevenard).

3° Tout ferronickel irréversible suffisamment refroidi acquiert une forte aimantation en même temps qu'il subit une transformation allotropique se reliant par continuité à la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ du fer.

Un alliage chauffé dans cet « état β » présente d'abord une variation

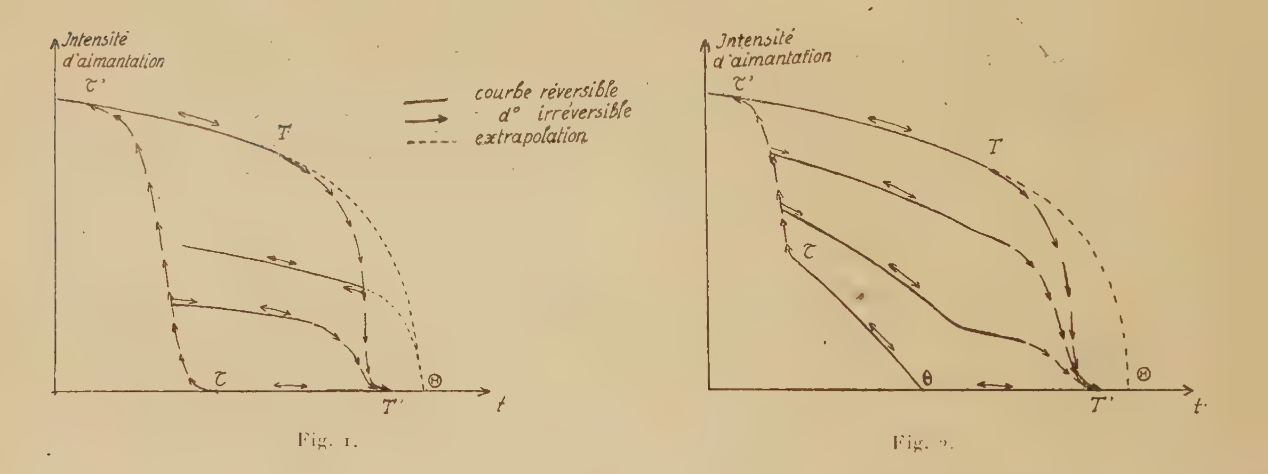


Fig. 1.

Fig. 2.

réversible de l'aimantation spécifique à saturation. Mais, la température s'élevant au-dessus d'une valeur T (variable avec le titre), l'aimantation décroît de plus en plus rapidement selon une courbe *irréversible* (*fig.* 1); elle s'annule à la température T′ (variable avec le titre). Dans l'intervalle (TT′) la transformation allotropique $\beta \rightarrow \gamma$ s'est produite. Au refroidissement, l'aimantation réapparaît à une température τ inférieure à T′; elle est accompagnée par la transformation allotropique $\gamma \rightarrow \beta$. Elle croît rapidement à mesure qu'on refroidit et devient réversible au-dessous de τ′ (état β).

Les transformations $\beta \rightarrow \gamma$ et $\gamma \rightarrow \beta$ sont semblables. A chaque température de l'intervalle considéré, l'aimantation varie pendant quelques minutes, puis paraît se fixer. En réalité, la variation se poursuit de plus en plus lente-

ment; la modification qui se produit pendant le délai de 6 mois est infime vis-à-vis de celle qui s'est manifestée pendant les premières minutes.

4° Ce cycle thermomagnétique se réalise seulement si le point de Curie Θ du ferronickel dans « l'état γ » est inférieur au point τ.

Cette condition n'est pas remplie pour les alliages compris entre Ni = 28 et Fe^2Ni. Dans ce cas, le retour du ferromagnétisme est d'abord *réversible* et correspond à un faible moment atomique, puis la transformation γ → β se produisant, une courbe irréversible se substitue à la courbe réversible (*fig.* 2).

5° Le point de Curie Θ relatif à l'état β est observé dans les alliages très

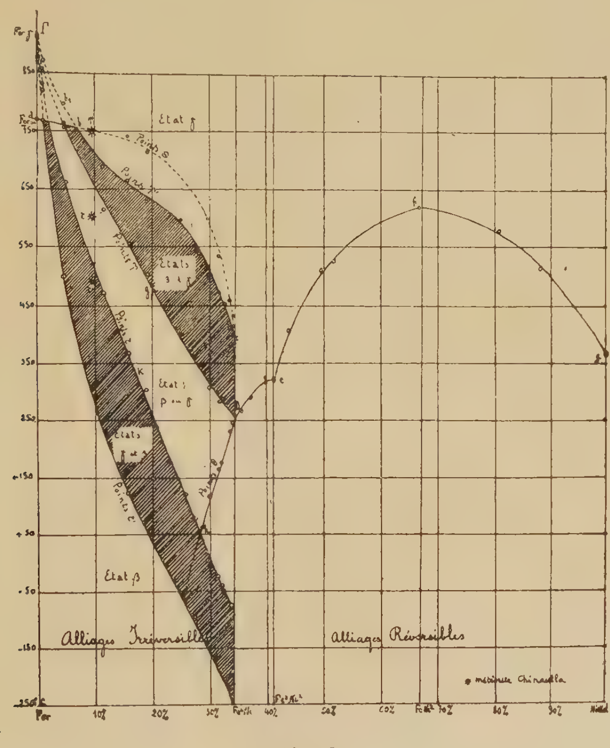


Fig. 3.

riches en fer. Le point T se trouve alors au-dessous du point Θ qui reste inaltéré. Deux cas sont possibles :

a. L'alliage est compris entre Ni = 2,5 et Ni = 5,5. La transformation β → γ se trouve entièrement au-dessus du point de Curie, mais la transformation γ → β se trouve au-dessous. Si l'on chauffe jusqu'au point de Curie *sans le dépasser*, on trouve que l'alliage est parfaitement réversible. Peu

au-dessus du point de Curie on atteint le point T et l'alliage devient irréversible.

b. L'alliage est compris entre Ni = 0 et Ni = 2,5. Les transformations $\beta \rightarrow \gamma$ et $\gamma \rightarrow \beta$ se produisent au-dessus du point Θ : l'alliage paraît parfaitement réversible quoiqu'on fasse.

6° La figure 3 représente le diagramme. On y voit :

a. La courbe des points Θ observés au voisinage du fer, extrapolés plus loin; *b*. les courbes des points T et T′ limitant le *domaine* de transformation, celles des points τ et τ' limitant le domaine de la transformation inverse; *c*. la courbe des points Θ qui rejoint celle des points de Curie des alliages réversibles à l'abscisse Fe^2Ni et à la température 250° C.

Le point anguleux à l'abscisse Ni = 41 peut être interprété en admettant l'existence de la combinaison Fe^3Ni^2 hautement probable d'ailleurs d'après la courbe des moments atomiques. Un point anguleux a été dessiné à l'abscisse $FeNi^2$ bien que les points expérimentaux ne l'imposent pas car la courbe des moments atomiques atteste nettement l'existence jusqu'ici incertaine de cette combinaison définie.

SPECTROSCOPIE. — *Nouvelles raies du lanthane dans le spectre d'arc à pression normale entre* λ 3100 I.A. *et* λ 2200 I.A. Note [1] de M. **S. Pina de Rubies**, présentée par M. G. Urbain.

Le spectre d'arc des éléments du groupe des terres rares n'est guère connu au delà de la longueur d'onde 3000 U. A. sauf pour le néoytterbium et quelques autres, bien que leur spectre d'étincelle ait été étudié pour la plupart d'entre eux jusqu'à la longueur d'onde 2100 U.A. Cela est dû sans doute à la difficulté de se procurer de si rares éléments à l'état pur, ainsi qu'en quantité suffisante pour entretenir de longues poses.

M. le professeur Urbain ayant mis généreusement à notre disposition ses collections de terres rares dans le but d'en faire une étude spectrale, nous nous sommes décidé à aborder un travail pour compléter le plus possible le spectre de ces éléments jusqu'à la longueur d'onde 2250 I. A. limite donnée environ par l'appareil employé.

L'appareil dont nous nous sommes servi est un spectrographe en quartz ayant un fort pouvoir de résolution; nous avons poussé les poses jusqu'à

---

(1) Séance du 20 avril 1925.

2 minutes avec un courant de 4-8 ampères. Comme contrôle nous avons utilisé, au-dessus du spectre d'arc le spectre d'étincelle correspondant. Les mesures et comparaisons préalables furent faites sur des agrandissements à grande échelle. Elles nous ont permi d'éliminer les raies d'impuretés. L'oxyde de lanthane dont nous nous sommes servi a fourni un spectre très pur.

Dans le tableau suivant nous résumons les moyennes de trois séries de mesures faites sur trois spectrogrammes différents.

Longueur d'onde I. A.	Intensités.	Longueur d'onde I. A.	Intensités.	Longueur d'onde I. A.	Intensités.
**3096,02	3	2955,3	0	2846,6	0
94,70	2 a	**50,49	3	40,46	2
88,55	0	46,50	0	38,41	2
88,12	1	45,96	1	34,8	1
85,36	1	43,56	1 c	33,6	1
84,27	1	39,37	1	33,05	0 Pb.?
81,36	1	38,99	0	23,96	1
79,70	1	33,72	0	21,05	1
78,72	0	29,94	1	19,67	1
68,85	0	25,20	1	18,42	1
66,42	1	23,93	2	*15,38	2
59,92	1	22,01	1	13,72	2
54,05	2	14,63	0	09,32	1
51,20	1	13,57	0	*08,37	5
49,44	1	10,65	0	05,59	1
36,53	0	09,66	1	**2798,59	3
35,84	0	05,49	1 ?	**96,46	1
33,78	0	04,64	1	94,13	2
32,93	1 a	**2899,73	1	*91,57	3
22,28	0	97,75	1	**80,35	3
**10,87	2	**93,00	3	78,81	1
07,09	0	**85,17	3	66,50	2
04,6	0	**80,68	3	61,58	2
2992,93	0	73,3	1	59,58	2
85,84	1	67,53	1 a	58,26	1
79,65	1	64,25	0	52,85	1
76,8	0	**63,01	2	48,37	1
76,07	1	62,44	2	32,38	1
66,53	1	60,88	0	**29,84	3
**63,00	2	**59,73	1	25,61	5
59,95	1	**55,94	3	22,30	4
58,60	0	49,4	0	18,82	2 ??
55,9	0	**48,34	2	17,37	2

Longueur d'onde I. A.	Intensités.	Longueur d'onde I. A.	Intensités.	Longueur d'onde I. A.	Intensités.
2715,82	2	2642,20	0	2526,5	1 a
15,42	2	38,99	0	08,2	1
14,50	0 ?	37,74	2	*2487,60	5
10,68	3	37,25	0	**71,88	5
07,14	3	36,60	0	70,46	1
05,49	1	31,89	1	58,16	1
05,09	2	20,04	1	55,88	2
02,17	3	16,34	2	54,55	1
01,36	2	13,13	0	52,73	1
2697,31	1	**10,37	6	43	1 dif.
*95,53	4	09,3	1 dif.	38,41	1
94,24	2	02,8	0	38,02	3
91,13	0	01,74	1	37,17	1
86,6	0	00,8	0	36,41	2
84,93	1	00,2	1	27,7	1
84,14	3	*2596,09	4	26,5	0
83,4	0	86,34	2	25,5	1
82,9	1	83,00	1	21,5	1
81,46	3	80,83	2	19,8	2
79,84	1	73,30	0	15,46	2
**77,80	1	72,2	0	07,71	1
75,64	2	69,9	1 dif.	07,23	1
74,63	1	66,09	3	03,32	2
73,70	1	61,89	3	*2399,68	3
72,93	4 double?	*60,42	4	97,21	2
72,00	2	59,01	2	89,83	1
67,63	1	52,65	2	86,20	1
66,22	2	48,6	1	*79,43	2
64,72	0	47,6	1	41,80	1
61,71	1 a	46,41	2	35,24	1
58,19	0	42,44	1	*28,78	3
53,54	1	41,59	1	*19,48	5
50	0	34,91	2	*17,86	3
49	0	33,11	3	*2256,84	5
47,39	2	32,50	2 a		
44,75	0	31,60	2		

a = bords pas nets; dif. = diffuse; c = dans le charbon.

Les raies marquées par * ont été déjà mesurées par Exner et Hascheck dans l'étincelle. Celles marquées par ** ont été mesurées dans l'arc par E. Wolff.

Comme dans cette région du spectre ultraviolette les éléments qui n'ont pas encore été étudiés sont nombreux, il est possible que, malgré nous, quelque erreur d'attribution se soit glissée pour un nombre très restreint de raies.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres d'absorption infrarouges des aldéhydes et des cétones.* Note de M. **Jean Lecomte**, présentée par M. A. Cotton.

En poursuivant nos recherches sur l'infrarouge entre les longueurs d'onde $2^{\mu},75$ et 8^{μ} (¹), nous avons examiné, dans cette région, l'absorption des aldéhydes et des cétones. Cette étude, faite sur des corps nouveaux ou bien avec une dispersion plus grande que celle de nos prédécesseurs, nous conduit aux résultats suivants :

1° *Les spectres des aldéhydes grasses et de leurs cétones isomères ne sont pas identiques :* la bande de $3^{\mu},5$ est située, en général, vers des longueurs d'onde un peu plus courtes dans les spectres des cétones que dans les spectres des aldéhydes; l'inverse arrive pour la région d'opacité entre $7^{\mu},35$-$7^{\mu},50$; enfin, entre $6^{\mu},9$ et $7^{\mu},4$, apparaissent souvent trois bandes pour les cétones, alors que les aldéhydes n'en possèdent jamais plus de deux. *Pour la série aromatique*, la région de $3^{\mu},30$-$3^{\mu},75$ se compose de trois bandes pour les aldéhydes et d'une seule pour les cétones. Ces dernières donnent lieu à une zone de forte opacité vers $7^{\mu},9$ qui émigre pour les aldéhydes à $7^{\mu},76$.

2° *La bande caractéristique du groupement carbonylé n'est pas la même pour la série grasse et la série aromatique :* Elle apparaît respectivement vers $5^{\mu},90$ et $6^{\mu},03$. Dans la série aromatique, l'intervalle $6^{\mu},00$-$6^{\mu},40$ présente un aspect tout à fait remarquable : ses deux bandes sont presque symétriques, mais celle qui correspond à la longueur d'onde la plus faible est un peu plus intense que l'autre (²). Enfin il faut signaler, pour la série aromatique seule, une région complexe entre $5^{\mu},00$-$5^{\mu},60$ qui se laisse décomposer en un nombre variable de bandes assez faibles mais notamment séparées.

Le tableau suivant résume l'ensemble de nos recherches. Les longueurs d'onde sont données à environ $\pm 0^{\mu},01$ près; les bandes fortes ont été marquées d'un astérisque (*).

(¹) *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 825.

(²) Dans une Note précédente (*Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1530), nous avons donné la longueur d'onde de $6^{\mu},15$. Avec la dispersion beaucoup plus grande dont nous disposons ici, nous avons pu dédoubler cette bande en deux composantes.

	Bandes d'absorption (en μ).											Autres bandes.		
Aldéhyde propylique	2,93	3,52*		3,70	4,24		5,90*	6,55	6,95*	7,26*				
» butylique		3,47*		3,90			5,90*		6,92*	7,32*				
» isovalérique	2,90	3,49*		3,70			5,90*		6,92*	7,35*	7,93*			
» heptylique		3,49*					5,90*		6,92*	7,32*				
» octylique	2,97	3,49*		3,70			5,90*	6,5	6,92*	7,35	7,82			
» nonylique		3,47*				5,25	5,90*		6,92*	7,3	7,9			
» décylique	3,01	3,47*		3,70			5,90*	6,60	6,92*	7,35*				
» undécylique	3,03	3,48*		4,35			5,90*	6,15	6,92*	7,46*	7,80			
Aldéhyde benzoïque		3,30*	3,55*	3,70*	5,16	5,35	5,97*	6,35*	6,95*	7,30*	7,76*	5,58	6,72	
» anisique	2,95	3,42*	3,54*	3,70*	5,00	5,45	6,05*	6,35*	6,95*	7,50	7,76*	6,70*	7,05	7,95
Acétone	2,90	3,41*	4,52	4,78		5,90*	6,55		7,07*	7,47*				
Éthylméthylcétone	2,92	3,45*		4,78		5,91*			7,07*	7,47*				
Propylméthylcétone	2,90	3,45*		4,72		5,92*		6,92*	7,10*	7,47*	7,73			
Isopropylméthylcétone	2,95	3,43*	4,45		5,10	5,92*		6,92*	7,10*	7,48*	7,85			
Diéthylcétone	2,91	3,45*		4,78	5,25	5,91*		6,92*	7,13*	7,46*				
Allylméthylcétone	2,91	3,44*		4,9	5,15	5,91*	6,57		7,10*	7,50*	7,91	4,08	6,20	
Isobutylméthylcétone	2,95	3,48*		4,70		5,91*	6,55	6,91*	7,13*	7,50*	7,93			
Butyrone	2,97	3,47*	4,45	4,7		5,92*		6,92*		7,43*	7,93			
Hexylméthylcétone	2,92	3,48*	4,34	4,85		5,92*	6,30	6,95*	7,15*	7,45*	7,77			
Acétophénone	2,97	3,40*	4,42	5,18	5,27		6,03*	6,35*	7,05*	7,46*	7,97*	2,87	3,92	
Éthylphénylcétone	2,97	3,43*	4,44		5,25		6,03*	6,35*	6,95*	7,50*	7,97*	7,15*		
Propylphénylcétone	2,87	3,43*	4,35	5,1		5,6	6,03*	6,35*	6,95*	7,50*	7,93*	7,70*		
Isopropylphénylcétone	2,95	3,41*	4,5	5,18			6,03*	6,35*	6,93*	7,50*	7,95*			
Isobutylphénylcétone	2,97	3,43*	4,25	5,21	5,35	5,60	6,03*	6,35*	6,95*	7,43*	7,87*	2,77	3,95	5,75
$C^6H^5.CO.\underset{CH^3}{CH}.CH^2.C^6H^5$		3,42*		5,20	5,36	5,65	6,05*	6,37*	6,92*	7,45*	7,97*	6,77	7,32	7,75

Nous attirons l'attention sur la zone d'opacité relativement faible, mais fort intéressante, qui apparaît dans les spectres de beaucoup de nos corps entre $2^{\mu},90$ et $3^{\mu},05$, avec des décalages tout à fait remarquables dans le cas des aldéhydes, quand on parcourt les divers termes de la série. Nous nous sommes assuré que cette bande ne provenait pas de l'eau et nous la considérons comme un harmonique de celle de $5^{\mu},90$. Nous ferons remarquer également que les cétones isomères, soit grasses, soit aromatiques, différant par la forme de la chaîne carbonée ou par la place du groupement carbonylé, donnent lieu, très sensiblement aux mêmes spectres, à des bandes très faibles près. Enfin, nous constatons certaines régions d'absorption communes aux aldéhydes grasses et aux alcools à $3^{\mu},5$, $6^{\mu},9$ et vers $7^{\mu},3$. Pour ces deux séries de corps et pour les cétones grasses, le domaine compris entre $3^{\mu},5$ et $6^{\mu},85$ correspond à une absorption faible sur laquelle tranche nettement la forte bande du groupement carbonylé vers $5^{\mu},90$.

En résumé, les cétones et les aldéhydes donnent lieu, sous l'épaisseur d'une petite fraction de millimètre, à des spectres d'absorption présentant de fortes bandes assez bien définies pour permettre leur utilisation dans un but analytique.

ÉLECTRO-OPTIQUE. — *Biréfringence électrique du limonène.* Note de M. **R. de Mallemann**, présentée par M. A. Cotton.

I. *Méthode.* — Nous avons déterminé la constante de Kerr du *limonène* en appliquant la méthode générale de mesure de la biréfringence électromagnétique des corps actifs, décrite précédemment ([1]).

L'expression générale de l'ellipticité γ de la vibration émergente est donnée par la formule

$$\sin 2\gamma = \frac{\varphi}{\delta}\sin\delta \sin 2\alpha_0 + \frac{2\omega\varphi}{\delta^2}(1-\cos\delta)\cos 2\alpha_0, \tag{1}$$

φ désignant la biréfringence *vraie*, ω la rotation (pour la longueur utilisée) et α_0 l'azimut de la vibration rectiligne incidente par rapport à la direction du champ.

Dans le cas où la rotation est grande par rapport à la biréfringence, on peut négliger $\frac{\varphi^2}{4\omega^2}$ devant l'unité et remplacer dans la formule (1) la biréfringence elliptique δ $\left(\delta = 2\omega\sqrt{1+\frac{\varphi^2}{4\omega^2}}\right)$ par 2ω.

L'expression simplifiée s'écrira donc

$$\sin 2\gamma = \frac{\varphi}{2\omega}[\cos 2\alpha_0 - \cos 2(\alpha_0+\omega)]. \tag{2}$$

II. *Observations.* — Le limonène utilisé provenait de la maison Dupont. Le produit commercial est fractionné, en rejetant les parties de tête et de queue. Les constantes du corps étudié étaient les suivantes :

Éb. : 179°-181° sous 748^{mm}, $d_{18°} = 0,845$.
Rotation sous 10^{cm} : 92°17′ ($\lambda = 0^{\mu},546$, $t = 20°$).

Dimensions du condensateur :

Longueur corrigée : $l = 98^{mm},7$. Épaisseur : $e = 5^{mm},55$;

d'où

$$\omega_{\text{efficace}} = 91°,0.$$

Les formules précédentes montrent immédiatement que le *maximum* d'ellipticité s'observera, dans ces conditions, pour un azimut α_0, très voisin de *zéro*.

([1]) *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 380.

Utilisant, comme l'expérience nous y autorise, l'expression simplifiée (2), nous aurons donc, au degré de précision des mesures,

$$2\gamma = \frac{\varphi}{\omega};$$

par suite,

$$\varphi = 2\omega\gamma = 3,17\gamma.$$

III. *Résultats.* — Le champ est mesuré au moyen d'un condensateur à sulfure de carbone, placé en parallèle avec le condensateur à limonène

$$l = 214^{mm},8, \qquad e = 6^{mm},55.$$

Nous avons trouvé ainsi :

$$\text{Ellipticités (limonène)} \begin{cases} \gamma = 1°14' \\ \gamma = 0°45' \end{cases} \qquad \text{Ellipticités } (CS^2) \begin{cases} \Gamma = 16°50' \\ \Gamma = 10°00 \end{cases}$$

ces nombres étant, bien entendu, les moyennes de plusieurs mesures faites sur deux positions principales de l'analyseur.

Les valeurs précédentes concordent avec la loi de Kerr; utilisant l'ellipticité correspondant au plus grand champ, nous obtenons

$$\varphi = 3°,94.$$

La rotation des axes de l'ellipse est absolument inappréciable; nous devons en conclure que *le pouvoir rotatoire du limonène reste invariable, à la précision des mesures dans le champ électrique utilisé.* Ce résultat était d'ailleurs à prévoir, en raison de la biréfringence relativement faible de ce corps; l'orientation de ses molécules est trop petite pour permettre de déceler une anisotropie possible de leur activité optique.

D'autre part, le *signe* de la biréfringence est le même que pour le sulfure de carbone; il en résulte que *le limonène possède une biréfringence électrique positive.* (On sait qu'il en est de même pour tous les autres carbures d'hydrogène observés jusqu'ici.)

La *constante de Kerr* du limonène se déduit de la biréfringence φ observée, et des dimensions des deux condensateurs; en valeur relative,

$$B = \frac{3,94}{33,6} \times \frac{21,48}{9,87} \times \frac{5,55^2}{6,55^2} \times 100 = 18 \qquad (CS^2 = 100),$$

et, en valeur absolue,

$$B = 6,5 \times 10^{-8} \qquad (t = 15°;\ \lambda = 0^{\mu},546).$$

La constante de Kerr du limonène est donc intermédiaire entre celle du

benzène et celle du toluène; elle est près de quatre fois supérieure à celle du pinène ([1]). Cette différence résulte de la présence, dans la molécule d'une double liaison *extérieure* au noyau; d'après les théories modernes de la structure moléculaire, cette double liaison détermine une mobilité plus grande des électrons optiques de valence, à laquelle doit correspondre, toutes choses égales, un accroissement de biréfringence, comme le montre précisément l'expérience.

Remarquons enfin, que le *rapport* des biréfringences des deux carbures est du même ordre de grandeur que celui des deux cétones correspondantes (camphre et carvone) ([2]), bien que, dans ce dernier cas, les *valeurs* des constantes de Kerr soient beaucoup plus grandes, en raison de l'influence bien connue du groupement cétonique.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'interprétation physique des spectres X d'acides gras.* Note ([3]) de MM. **L. de Broglie** et **Jean-Jacques Trillat**, présentée par M. M. de Broglie.

I. Les spectres X d'acides gras obtenus par la méthode du cristal tournant présentent des particularités qui les différencient complètement des spectres de cristaux ordinaires. En effet, lorsqu'on prend un spectre d'acide gras dans les conditions décrites dans une précédente Note, en utilisant une radiation monochromatique (raie K_α du fer $= 1{,}92\,\text{Å}$), on obtient une série de raies correspondant toutes à une certaine équidistance d variable avec le nombre des CH^2 de la chaîne. Ces raies sont les ordres successifs de réflexion de la radiation employée, les angles de réflexion sélective étant fournis par la loi de Bragg : $2d\sin\theta = n\lambda$.

Or, on constate que les ordres impairs sont très intenses par rapport aux ordres pairs, et, de plus, chacune des séries paire et impaire décroît régulièrement en intensité à mesure que l'ordre n de la réflexion augmente. On a là un phénomène qui est exactement l'inverse de celui présenté par le sel gemme dans ses réflexions sur les plans (111). Or, il est absolument impossible d'expliquer une telle répartition des intensités par un raisonne-

---

([1]) *Annales de Physique*, 9e série, **22**, 1924, p. 85.

([2]) *Comptes rendus*, **177**, 1923, p. 1028, et *Annales de Physique* (*loc. cit.*), p. 124 et 131.

([3]) Séance du 4 mai 1925.

ment analogue à celui employé jusqu'ici dans l'analyse cristalline; l'intercalation de plans de diverses densités et le calcul des intensités qui en résulte ne peut jamais donner un tel résultat.

Bragg, dans un article récemment paru, donne une explication assez vague de ce phénomène; nous avons pensé qu'il était intéressant de compléter ces renseignements et de donner une théorie plus générale de ce phénomène.

II. Si le NaCl nous sert de point de comparaison, il s'agit de remplacer les déphasages de $n\pi$ qui existent entre les plans Na et Cl par des déphasages de $(n+1)\pi$. Un tel système donnera bien l'apparence observée, comme l'on peut s'en assurer aisément.

Pour cela, on considère un milieu matériel contenant des électrons répartis de façon que leur densité en volume soit à peu près constante par rapport à la longueur d'onde employée. On peut supposer ceci dans le cas des acides gras, dont les CH^2 sont, comme on l'a montré, régulièrement espacés entre les plans contenant les extrémités de la chaîne. Un tel milieu homogène ne diffusera que faiblement les rayons X.

Supposons maintenant que ce milieu de densité électronique moyenne Δ soit coupé par une série de plans parallèles équidistants de densité anormalement forte $\Delta+\eta$. Ils agiront comme une série de plans réticulaires et donneront des vibrations réfléchies de forme

$$A_1 \sin(\omega t - \Phi_1) = \Sigma a_1 \sin(\omega t - \varphi_1),$$

en un point A, où la condition de Bragg est réalisée.

Si l'on imagine, au lieu de plans de densité anormalement forte, des plans de densité anormalement faible $\Delta - \eta$, on aura le même phénomène, et, au même point A, on aura des vibrations réfléchies

$$A_2 \sin(\omega t - \Phi_2) = \Sigma a_2 \sin(\omega t - \varphi_2).$$

Superposons les deux structures; A sera le siège d'une vibration

$$A_1 \sin(\omega t - \Phi_1) + A_2 \sin(\omega t - \Phi_2).$$

Comme le milieu est devenu homogène et de densité 2Δ, on n'a plus qu'une vibration diffusée négligeable. D'où

$$A_1 \sin(\omega t - \Phi_1) + A_2 \sin(\omega t - \Phi_2) = 0,$$

c'est-à-dire

$$A_1 = A_2 \quad \text{et} \quad \Phi_1 - \Phi_2 = \mp \pi.$$

Donc, dans un milieu homogène Δ, une série de plans équidistants où la

densité est anormalement faible : $\Delta - \eta$, diffusent comme s'ils possédaient une densité anormalement forte : $\Delta + \eta$, mais les phases diffèrent de π.

III. Les acides gras sont constitués par un milieu homogène (chaînes de CH^2) coupé par des plans COOH à grande densité électronique, et des plans à densité faible ou nulle séparant les CH^3 de deux molécules voisines. Ces plans sont répartis alternativement et séparés par la longueur de la chaîne, qui est ainsi la moitié de l'équidistance de Bragg (distance séparant deux plans de même nature). D'après le raisonnement précédent, les plans de densité faible peuvent être considérés comme des plans à forte densité, à condition d'introduire une différence de phase π.

Dans ces conditions, on peut voir facilement que le spectre présente l'apparence inverse de celui de NaCl; tous les ordres pairs sont affaiblis, et tous les ordres impairs renforcés, ce qui correspond à l'expérience.

IV. Cette théorie vérifie donc le fait que deux molécules d'acides gras se soudent bout à bout par leurs CH^3 terminaux. De plus, elle est confirmée par l'examen des spectres des diacides et des carbures saturés; les premiers ne contiennent que des plans anormalement denses (COOH), les seconds que des plans anormalement faibles (compris entre les CH^3 terminaux). Tous deux doivent donc fournir des raies d'ordres successifs à intensités régulièrement décroissantes, ce que prouve aussi l'expérience.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur les particules de long parcours émises par le polonium.* Note de Mlle **Irène Curie** et M. **Nobuo Yamada**, présentée par M. G. Urbain.

Il résulte d'un travail publié récemment par l'un de nous [1] que les particules de parcours supérieur au parcours normal des rayons α du polonium (4^{cm} environ dans l'air ordinaire) sont très peu nombreuses si l'on prend soin d'éliminer les gaz occlus dans le métal sur lequel le polonium est déposé, ainsi que la vapeur d'eau, et si l'on évite l'emploi d'écrans de mica ou d'aluminium; de plus le petit nombre de particules qui restent (quelques particules de long parcours pour 10^7 rayons α ordinaires) ne semblent pas constituer un groupe homogène.

Le travail avait été fait par la méthode de scintillations, en mesurant le

---

[1] Yamada, *Sur les particules de long parcours du polonium* (*Comptes rendus*, 180, 1925, p. 436).

parcours à l'aide d'un système d'écrans solides; le manque d'homogénéité dans l'épaisseur des écrans était une source de difficultés. Nous avons répété les mêmes expériences en employant, en guise d'écrans, des gaz comprimés.

La source de rayonnement est placée dans une boîte métallique à parois très épaisses. le couvercle rodé est solidement maintenu par des vis. On mastique l'écran au sulfure de zinc (le sulfure tourné vers l'intérieur de la boîte) sur un orifice circulaire du couvercle en face duquel se trouve le microscope qui sert à observer les scintillations. L'intérieur de la boîte communique par une tubulure latérale avec une bombe de gaz sous pression et avec un manomètre métallique.

On fait varier la pression en admettant le gaz dans la boîte au moyen d'un détendeur ou en laissant fuir le gaz par un robinet à pointeau qui communique avec l'atmosphère. Un petit rodage supplémentaire permet de manœuvrer de l'extérieur de la boîte un volet avec lequel on peut couvrir la source quand on veut mesurer le nombre de scintillations qui proviennent de la contamination de la boîte par des traces d'activité. La contamination s'est trouvée être la difficulté expérimentale la plus importante.

Si la source de rayonnement α est placée par exemple à 2^{cm} de l'écran au sulfure de zinc, une pression de 2^{atm} d'air suffit pour arrêter les rayons de parcours normal. L'appareil peut supporter des pressions supérieures à 10^{atm}, ce qui permet de réaliser aisément des écrans gazeux équivalents à plus de 20^{cm} d'air à la pression atmosphérique.

On a utilisé comme écrans de l'air, de l'oxygène et du gaz carbonique desséchés. Après avoir vérifié approximativement que le pouvoir d'arrêt de ces gaz sous pression est proportionnel à la pression, l'on a exprimé l'absorption en centimètres d'air atmosphérique, ainsi qu'on a coutume de le faire pour les écrans solides.

La surface active étant de faible diamètre (3^{mm}), ainsi que le champ du microscope (5^{mm}), la différence de longueur entre les rayons normaux et les rayons obliques n'intervient pas sensiblement dans la forme des courbes obtenues pour la variation du nombre de scintillations avec l'absorption.

Le polonium était déposé sur de l'argent, sur du nickel ou sur du bismuth. Le métal était chauffé dans le vide avant le dépôt du polonium; la source était chauffée dans le vide vers 100°, puis conservée dans un dessiccateur à vide entre les expériences.

Le rapport du nombre de particules de long parcours au nombre de rayons α émis par la source reposait sur le principe suivant : on mesure le

nombre de particules de long parcours émises par une source très active dans un angle solide déterminé et le nombre de rayons α ordinaires émis dans le même angle solide par une source de faible activité; on mesure directement l'activité de la source faible et indirectement celle de la source forte, au moyen d'un appareil spécial ([1]).

Les résultats confirment ceux qui avaient été obtenus par l'un de nous ([2]) avec l'absorption par écrans solides :

1. Malgré les précautions prises dans la fabrication et dans la conservation des sources, il subsiste un petit nombre de particules de long parcours.

2. Ce nombre est à peu près proportionnel à la quantité de polonium. Il ne semble pas dépendre du métal sur lequel le polonium est déposé.

3. Les particules ne forment pas un groupe homogène; leur nombre décroît rapidement entre 4^{cm} et 12 à 14^{cm} de parcours équivalent.

4. Quand on opère dans l'oxygène ou dans le gaz carbonique, le nombre total de particules de parcours supérieur à celui des rayons α du polonium est environ 10 pour 10^7 rayons α. Quand on opère dans l'air elles sont bien plus nombreuses, environ 30 pour 10^7 rayons α et leur parcours maximum est environ 16^{cm}.

5. D'après l'intensité des scintillations, il semble tout à fait improbable que ces particules soient des rayons α.

Les particules de long parcours pourraient être des rayons H projetés par les rayons α; leur parcours maximum est, en effet, de l'ordre de quatre fois celui des rayons α du polonium, ce qui est conforme à cette supposition. Mais il est difficile de comprendre que ce nombre soit sensiblement le même pour du polonium déposé sur des métaux différents et dont les rayons traversent soit de l'oxygène, soit du gaz carbonique, gaz dont les impuretés ne doivent pas être les mêmes.

L'augmentation considérable du nombre des particules quand on opère dans l'air est également difficile à expliquer, car le parcours ne semble pas indiquer la présence de rayons de désintégration de l'azote.

([1]) Mme P. Curie, *Appareil destiné à mesurer l'intensité d'une source de rayons α* (*Journ. de Chimie phys.*, 22, 1925, p. 142).

([2]) *Loc. cit.*

RADIOACTIVITÉ. — *Sur l'absorption des rayons β par la matière.* Note [1] de M. **Georges Fournier**, présentée par M. Jean Perrin.

Dans une précédente Note [2] j'ai montré que le coefficient massique d'absorption apparente $\frac{\mu}{\rho}$ des rayons β est une fonction linéaire (I) du numéro atomique N du corps simple absorbant. Voici à ce sujet quelques expériences nouvelles :

1° En ce qui concerne les éléments dont le numéro atomique ne dépasse pas 50 (Sn), on a mesuré les coefficients d'absorption de Mg, Fe, Ni, Zn et Cd. Ces résultats viennent compléter de la façon suivante le tableau publié précédemment :

Absorbant.	Numéro atomique N.	$\frac{\mu}{\rho}$ calculé par la formule (I).	$\frac{\mu}{\rho}$ observé.
Carbone	6	15,85	15,8
Magnésium	12	16,70	16,7
Aluminium	13	16,85	16,9
Fer	26	18,69	18,7
Nickel	28	18,98	19,0
Cuivre	29	19,12	19,2
Zinc	30	19,26	19,3
Molybdène	42	20,96	21,0
Argent	47	21,67	21,7
Cadmium	48	21,82	21,8
Étain	50	22,10	22,1

On voit que ces résultats confirment pleinement la loi linéaire (I). Il est intéressant de noter que les écrans minces de magnésium nécessaires à l'étude de la courbe d'absorption ont été obtenus par compression de magnésium en poudre. Le magnésium fondu, en effet, ne se laisse pas facilement laminer. Les écrans de carbone étaient constitués par des plaques de microphone.

2° En ce qui concerne les éléments de numéro atomique supérieur à 50, le phénomène d'absorption se complique de la production de rayonnement secondaire, et la courbe représentant le logarithme de l'intensité en fonction

(1) Séance du 4 mai 1925.

(2) *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 284.

de la masse superficielle des écrans, au lieu d'être une droite comme précédemment, présente sur tout son parcours une concavité tournée vers le haut. On ne peut donc se servir de cette courbe pour déterminer directement un coefficient d'absorption.

Nous avons alors cherché, en admettant pour coefficient d'absorption du rayonnement primaire le nombre calculé par la formule (I), supposée valable, à étudier par soustraction le rayonnement secondaire parasite.

Nous avons vu immédiatement que cette méthode d'investigation était légitime, car elle respecte, dans le début de la courbe, l'existence du rayonnement primaire très absorbable obéissant à la loi (II) :

$$\text{(II)} \qquad \frac{\mu}{\rho} = 65 + 0{,}615\,N$$

et signalé dans la publication précédente.

Au point de vue pratique, la méthode utilisée pour mettre en évidence le rayonnement secondaire consiste à mener, à la courbe expérimentale d'absorption $\log I = f\left(\frac{m}{s}\right)$, une tangente ayant le coefficient angulaire imposé par la formule (I). On considère ensuite un point de la courbe et le point de la tangente ayant même abscisse. On repasse des ordonnées logarithmiques aux nombres et l'on retranche le nombre relatif à la tangente du nombre relatif à la courbe. Le résultat de cette soustraction donne l'intensité du rayonnement secondaire pour l'abscisse considérée.

Dans un récent travail [1], Mme J.-S. Lattès a employé pour représenter l'intensité de tout rayonnement secondaire excité par un rayonnement primaire homogène une expression de la forme

$$Y = \pm k\left(e^{-\frac{\mu'}{\rho}\frac{m}{s}} - e^{-\frac{\mu}{\rho}\frac{m}{s}}\right),$$

où $\frac{\mu}{\rho}$ et $\frac{\mu'}{\rho}$ sont respectivement les coefficients massiques d'absorption des rayonnements primaire et secondaire dans la substance considérée, et k un facteur numérique dépendant de ces coefficients.

Cette formule s'applique particulièrement bien dans le cas qui nous occupe en attribuant à $\frac{\mu}{\rho}$ la valeur calculée par la formule (I). Elle permet de calculer le coefficient $\frac{\mu'}{\rho}$ du rayonnement secondaire. Voici les résultats obtenus pour différents éléments lourds :

---

[1] *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1400.

Absorbant.	Numéro atomique N.	$\frac{\mu}{\rho}$ (rayonn. prim.).	$\frac{\mu'}{\rho}$ (rayonn. second.).
Platine...........	78	26,076	14,7
Or...............	79	26,218	14,6
Thallium.........	81	26,502	14,5
Plomb...........	82	26,644	14,3

Le coefficient d'absorption du rayonnement secondaire étant plus petit que celui du rayonnement primaire, il y a lieu de penser que le rayonnement secondaire est de nature électromagnétique. Son coefficient d'absorption doit varier d'une façon complexe avec le numéro atomique du corps considéré, qui est à la fois radiateur et absorbant.

Ces résultats semblent montrer qu'il est légitime d'étendre la loi linéaire (I) aux corps lourds, à condition de soustraire au préalable le rayonnement secondaire.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résultats obtenus par l'étude dilatométrique des fontes.* Note (1) de MM. **Pierre Chevenard** et **Albert Portevin**, présentée par M. Henry Le Chatelier.

L'étude dilatométrique des fontes, que nous poursuivons à l'aide du dilatomètre différentiel enregistreur (2), fournit un moyen commode, précis et sensible d'analyser la graphitisation de la cémentite, phénomène important aux points de vue théorique et pratique.

Non seulement la naissance du graphite à l'état solide se traduit par une expansion considérable (G, *fig.* 1), dont on peut définir la température, l'amplitude et la vitesse, mais encore l'observation de l'anomalie C spécifique de la cémentite (3), tant à la chauffe qu'au refroidissement, permet d'évaluer approximativement la quantité de carbone combiné au début et à la fin du cycle thermique. On peut donc se rendre compte des variations d'état du carbone, au cours de ce cycle, sans qu'il soit nécessaire de recourir à d'autres méthodes.

Parmi les résultats obtenus, nous signalerons les suivants qui nous paraissent apporter des informations nouvelles sur ces phénomènes.

---

(1) Séance du 11 mai 1925.

(2) P. Chevenard, *Comptes rendus*, 164, 1917, p. 916.

(3) P. Chevenard, *Comptes rendus*, 164, 1917, p. 1005.

1° *Influence du silicium.* — Comme on le sait, le silicium provoque et accélère la graphitisation des fontes blanches.

La figure 1 représente les courbes de chauffe de trois fontes à teneurs croissantes en silicium, dans laquelle la graphitisation débute à des températures différentes, s'échelonnant de 600° à 875°. Pour l'une d'elles, la transformation Ac à la chauffe, s'opère en pleine période de graphitisation : ce fait montre l'indépendance de ces deux phénomènes, dont le premier est défini par les diagrammes d'équilibre, alors que le deuxième s'opère d'une manière irréversible, dans un système hors d'équilibre.

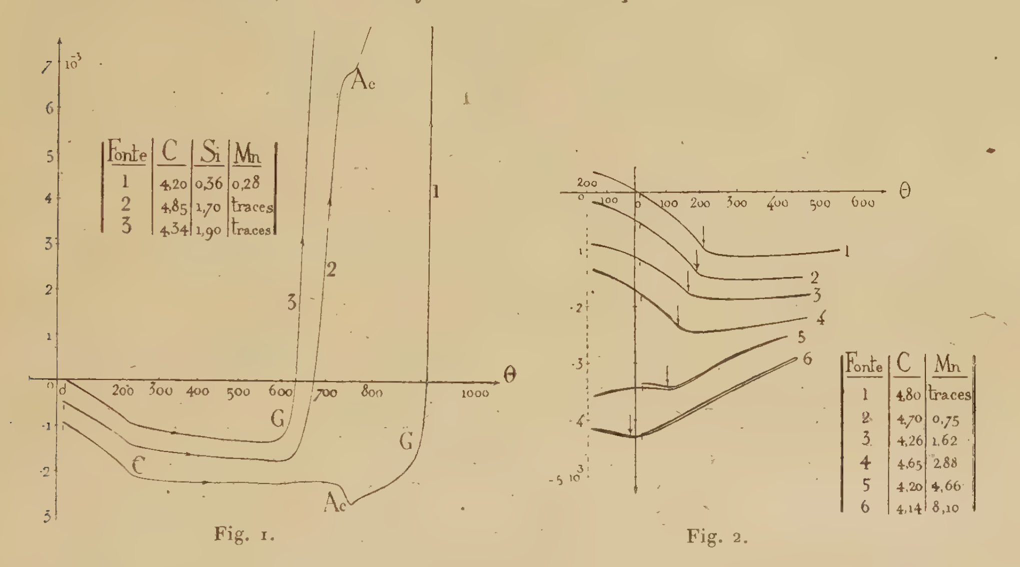


Fig. 1. Fig. 2.

Par ailleurs, on retrouve les résultats des études de MM. Charpy, Grenet et Cornu-Thénard ([1]), dans lesquelles les modalités du phénomène de graphitisation étaient observées indirectement, par l'examen d'échantillons trempés à diverses températures. Mais la méthode dilatométrique est plus directe et plus évidente; elle fait assister au phénomène de graphitisation et, en même temps, à toutes les autres transformations qui s'opèrent obligatoirement lors des variations thermiques. La trempe donne le résultat global de la graphitisation sans indiquer le mécanisme du phénomène et ses rapports avec les autres transformations; ce résultat, d'ailleurs, peut être compliqué par les phénomènes de trempe proprement dits.

2° *Cémentites complexes.* — L'anomalie dilatométrique, qui accompagne la transformation magnétique réversible de la cémentite, permet de carac-

([1]) *Comptes rendus*, 134, 1902, p. 103, et 156, 1913, p. 1616.

tériser ce constituant et d'en connaître la proportion dans un alliage. Le manganèse, le chrome, le vanadium, le tungstène, etc. forment aussi, comme le fer, des composés définis avec le carbone; ces carbures sont associés à la cémentite dans les fontes et les aciers spéciaux.

Mais l'étude dilatométrique montre que le manganèse (*fig.* 2) et le chrome font rétrograder le point de Curie de la cémentite d'une manière continue. L'abaissement est à peu près proportionnel à la teneur en éléments ajoutés; de sorte que, pour des fontes renfermant 4,5 pour 100 environ de carbone combiné, la température θc du point de Curie peut être exprimée empiriquement par : $\theta c = 210° - 28\,\mathrm{Mn}$, dans le cas du manganèse et $\theta c = 210° - 35\,\mathrm{Cr}$, dans le cas du chrome.

Les carbures de manganèse et de chrome forment donc une solution solide avec Fe_3C, et l'appellation de carbures doubles doit être remplacée par celle de *cémentites complexes*.

D'autre part la forme globulaire qu'affectent de préférence certaines cémentites complexes dans les aciers spéciaux n'a rien de caractéristique; cet aspect structural n'est que le résultat de l'influence des éléments spéciaux sur la coalescence de la cémentite ([1]).

Une fois de plus, les résultats de l'étude purement chimique se montrent erronés et l'examen micrographique se révèle impuissant à indiquer la nature chimique et la concentration des constituants. Au contraire, l'étude physique permet de suivre les variations de concentration des cémentites par la position du point de Curie : par cette méthode, nous avons pu étudier comment varie *le coefficient de partage du manganèse entre le carbure et la ferrite, suivant la température de recuit*, dans un acier à 2 pour 100 Mn; le point de Curie du carbure rétrograde quand on augmente la température de recuit.

3° *Action du manganèse et des éléments spéciaux, lors du recuit des fontes.* — Lorsque à l'action du silicium s'ajoute celle du manganèse et des éléments spéciaux (nickel, chrome, etc.), les phénomènes de recuit deviennent généralement compliqués : ils peuvent comprendre la graphitisation, la solubilisation et la précipitation de la cémentite et du graphite, l'autotrempe, le revenu après autotrempe et le changement de concentration des cémentites complexes. L'étude dilatométrique permet d'observer la succession et l'enchevêtrement de ces phénomènes et d'étudier l'influence des divers facteurs : composition chimique, température, état structural, etc.

([1]) A. Portevin et V. Bernard, *Rev. de Mét.*, 18, 1921, p. 737.

4° *Température de transformation dans les systèmes stable et labile.* — Les lignes d'équilibre du diagramme stable sont connues en position, sauf aux températures avoisinant la ligne eutectoïde du système labile; on n'a donc pas de renseignements sur l'écart thermique des lignes eutectoïdes dans les deux systèmes. Les déterminations dilatométriques permettent d'assigner à cet écart une valeur d'environ 30°.

En résumé, l'étude dilatométrique des fontes permet de suivre les transformations complexes qui s'effectuent au cours du chauffage et du refroidissement; en particulier, nous espérons parvenir à caractériser la tendance à la graphitisation des fontes, tout comme on sait actuellement définir le pouvoir trempant d'un acier [1].

Plus généralement, la méthode dilatométrique apparaît comme un procédé complet d'analyse qualitative et quantitative, supérieur à la méthode thermique pour les phénomènes s'accomplissant en milieu solide.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des traitements thermiques et mécaniques sur la vitesse de dissolution de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique.* Note de MM. **Xavier Waché** et **Georges Chaudron**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Nous avons eu l'occasion d'observer que des échantillons d'aluminium commercial, ayant la même composition chimique, étaient attaqués par l'acide chlorhydrique avec des vitesses très différentes, ce qui nous a conduits à étudier l'influence, sur ce phénomène, de la vitesse de refroidissement du métal après fusion, du recuit et de l'écrouissage.

La vitesse de dissolution était mesurée dans les conditions suivantes : on prélevait, dans l'aluminium à étudier, un échantillon en forme de cube que l'on attaquait par de l'acide chlorhydrique de concentration déterminée, à température constante. Soient, réduits à 0° et 760^{mm}, v le volume d'hydrogène dégagé au bout du temps t, et V le volume d'hydrogène dégagé après dissolution complète de l'échantillon; la vitesse de dégagement est proportionnelle à la surface du cube qui garde sa forme géométrique pendant la majeure partie de l'expérience, on a donc

$$\frac{dv}{dt} = k(V - v)^{\frac{2}{3}},$$

[1] Voir A. Portevin et P. Chevenard, *Les « courbes caractéristiques » des traitements thermiques des aciers* (*Rev. de Mét.*, 18, 1921, p. 717).

et, par intégration dans l'intervalle de temps t_1 à t_2,

$$K = \frac{\sqrt[3]{V - v_1} - \sqrt[3]{V - v_2}}{t_2 - t_1}.$$

Cette constante K représente, à un coefficient constant près, la vitesse de dissolution par unité de surface; elle nous sert à caractériser le métal étudié.

Nous avons recherché l'influence sur cette constante des différents facteurs d'attaque : température, concentration en acide, agitation, état de la surface et masse de l'échantillon; nous en avons conclu que K, dans les conditions de nos expériences, était déterminé à moins de 5 pour 100 près.

Le Tableau I résume nos mesures sur un aluminium laminé (température, 18°,4; HCl, 2,53 normal).

Tableau I.

Aluminium laminé (Si 0,69 pour 100, Fe 0,36 pour 100).

	Valeurs de K.					
Brut de laminage	2,24	2,24	2,24	2,27	2,28	2,25
Après recuit de 5 jours à 550°	0,99	0,99	1,04	1,04	1,04	
Après recristallisation à gros grains.	1,03	1,03	1,08	1,08	1,08	1,08
	1,09	1,05	1,01	1,05		

Après recuit, il y a diminution importante de la vitesse de dissolution.

Si l'on exerce, avant le recuit, une légère traction, de manière à provoquer une recristallisation à gros grains, la valeur de K n'est pas sensiblement modifiée : la vitesse de dissolution est donc indépendante de la dimension des grains.

L'examen du Tableau II montre que le métal brut de coulée, provenant de la fusion de l'aluminium laminé, présente une vitesse de dissolution plus grande que précédemment.

Tableau II.

Aluminium coulé (Si 0,69 pour 100; Fe 0,36 pour 100).

	Valeurs de K.		
Brut de coulée	4,38	4,12	4,21
Recuit 40 heures à 530°	1,37	1,39	
Écroui	2,28	2,39	
Écroui, puis recuit 40 heures à 530°	1,25		

Par recuit et par écrouissage, on diminue la vitesse de dissolution du

métal coulé et l'on revient à des valeurs comparables à celles du Tableau I.

Le Tableau III montre que la vitesse de dissolution varie dans le même sens que la vitesse de refroidissement du métal après fusion.

Tableau III.

Aluminium coulé (Si 0,37 pour 100; Fe 0,33 pour 100).

	Valeurs de K.		
Dans un moule en fer réchauffé et calorifugé	2,21	2,03	
Dans un moule froid et exposé à l'air	3,06	3,25	
Dans un moule refroidi	4,74		
Recuit 38 heures à 610°			1,64
Recuit 38 heures à 610° et écroui			1,33
Écroui			2,02
A l'air, sur lame de mica	5,4	5,1	
Recuit 67 heures à 520°			2,9
Dans l'eau	10,9	6,4	

Enfin, on obtient des résultats dans le même sens avec de l'aluminium aussi pur que possible.

Tableau IV. — *Aluminium coulé, très pur* (Al 99,7 pour 100).

	Valeurs de K.
Refroidi rapidement	1,37
Refroidi lentement	0,50
Refroidi lentement et recuit 41 heures à 580°	0,27

Les impuretés principales de l'aluminium (Fe, Si) ne jouent pas, d'après ces mesures, un rôle quantitatif, mais agissent suivant leur mode de répartition; elles forment, en effet, avec l'aluminium, des solutions solides d'autant moins homogènes que le métal est refroidi plus rapidement, et nous voyons que dans ces conditions la vitesse d'attaque augmente. Le recuit et l'écrouissage, qui produisent une répartition uniforme des impuretés, doivent alors diminuer cette vitesse, ce qui se vérifie dans nos expériences.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur le déplacement des acides par la diffusion.* Note de M. E. **Demoussy**, présentée par M. Jean Perrin.

J'ai montré dans une Note précédente [1] comment la diffusion fractionnée peut mettre en évidence le déplacement d'un acide par un autre plus faible mais moins diffusible. Dans la séparation de l'acide chlorhydrique du chlorure de calcium par l'acide formique, les ions $\bar{Cl}$ diffusent vers l'eau pure accompagnés des cations $\overset{++}{Ca}$ et H, ceux-ci provenant de l'ionisation de HCO^2H. Quoique cette ionisation soit faible ($K = 2,1.10^{-4}$), environ 6,5 pour 100 pour la concentration 0,2N, la vitesse des ions $\overset{+}{H}$ est tellement supérieure à celle des $\overset{++}{Ca}$, que la diffusion de HCl l'emporte de beaucoup sur celle de $Ca\,Cl^2$. Par suite, dans les régions éloignées de la solution primitive, le chlore est en grand excès par rapport au métal. L'acide formique ne s'y trouve qu'en faible proportion, son coefficient de diffusion étant inférieur de plus de moitié à celui de HCl.

Ces considérations, conformes à la théorie de la diffusion de Nernst, permettent de prévoir que, pour un même acide organique et un même anion, Cl par exemple, celui-ci diffusera en excès d'autant plus grand que le cation métallique qui lui était primitivement uni est moins mobile. Les métaux alcalino-terreux, dont les sels diffusent avec des vitesses sensiblement égales, fourniront des résultats très voisins; les métaux alcalins, monovalents, se déplaçant plus vite, accompagneront l'anion en plus forte proportion; et le rapport du chlore au métal sera minimum pour le potassium, un peu plus mobile que le sodium.

D'autre part ce rapport variera dans le même sens que le degré d'ionisation de l'acide organique, s'abaissant avec l'acide acétique ($K = 1,8.10^{-5}$), s'élevant au contraire avec l'acide oxalique, le plus fort des acides organiques.

C'est bien ce que montre le tableau suivant. Les opérations étaient conduites comme précédemment : 50^{cm^3} de solution, 0, 2 N en chaque composant, compte tenu des valences du métal et de l'acide, étaient surmontés de 350^{cm^3} d'eau; la diffusion durait 12 jours. Les vases étant pareils les résultats sont comparables, sans comporter toutefois une rigueur absolue, la température variant un peu d'une série à une autre. Seule figure ici la composition de la

[1] *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 208.

tranche supérieure de 100^{cm^3}; dans les autres tranches la répartition des éléments a toujours été trouvée semblable à celle rapportée antérieurement; en particulier, à l'excès de chlore au sommet de la colonne liquide, correspond un déficit à la partie inférieure, c'est-à-dire dans la solution initiale.

Solutions.	I. Acidité en HCl.	II. Métal.	III. Chlore dosé en HCl.	IV. HCl correspondant au métal.	V. Rapport $\frac{III}{IV}$.
	mg	mg	mg	mg	
Ac. formique + $BaCl^2$...	12,8	2,2	8,2	1,2	6,8
» + $CaCl^2$...	12,8	0,7	9,1	1,3	6,8
» + $MgCl^2$...	13,7	0,4	9,1	1,4	6,6
» + NaCl....	12,8	3,1	10,9	4,9	2,2
» + KCl.....	9,1	9,2	12,8	8,6	1,5
Ac. acétique + $CaCl^2$...	9,1	1,5	6,4	2,7	2,4
» + NaCl....	8,2	5,1	10,0	8,1	1,2
» + KCl.....	6,4	14,9	15,5	13,9	1,1
Ac. citrique + KCl.....	6,4	13,4	16,8	12,6	1,3
Ac. oxalique + KCl.....	19,0	6,7	21,5	6,3	3,4

Les métaux alcalino-terreux donnent des chiffres très voisins; avec les alcalins, le déplacement d'acide chlorhydrique est beaucoup plus petit, nettement moindre pour K que pour Na. Les rapports V s'abaissent notablement, lorsqu'on s'adresse à l'acide acétique, mais la nature du métal intervient comme dans le cas de l'acide formique.

L'acide citrique se comporte à peu près comme l'acide formique; si, en effet, sa première acidité dépasse un peu celle de ce monoacide, les deux autres sont beaucoup plus faibles. L'acide oxalique déplace plus nettement l'acide chlorhydrique, malgré la grande mobilité du potassium.

Les séparations sont bien plus marquées si l'on réduit la durée des expériences; ainsi pour $HCO^2H + CaCl^2$ en 6 jours, le rapport V s'élève à 15,5. La grande dilution des liquides nécessite alors la réunion de plusieurs opérations semblables.

En remplaçant le chlore par un anion moins mobile SO^4, l'excès d'acide diffusé est moindre : le rapport V s'abaisse à 2,3 pour le mélange SO^4K^2 + acide oxalique; il tombe à 1,05 pour SO^4K^2 + acide acétique.

L'acide azotique, un peu moins diffusible que HCl, est déplacé en proportion un peu moins forte.

A ce sujet, je rapporterai encore deux expériences, conduites en même temps, effectuées l'une avec le mélange $NO^3H + BaCl^2$, l'autre avec $HCl + Ba(NO^3)^2$, toujours en quantités équivalentes 0,2 N. Pour faciliter les comparaisons, les dosages sont exprimés en milligrammes de HCl pour les 100^{cm^3} de la tranche supérieure.

Solutions.	Acidité.	Baryum.	HCl.	NO^3H.	Rapport $\frac{HCl}{Ba}$.	Rapport $\frac{NO^3H}{Ba}$.
$NO^3H + BaCl^2$..	45,3	2,5	26,5	21,3	10,6	8,5
$HCl + Ba(NO^3)^2$.	45,6	2,4	27,3	20,7	11,4	8,6

Comme on devait s'y attendre, les chiffres sont aussi identiques qu'on peut l'espérer dans ces conditions. L'excès de HCl diffusé est considérable; il est un peu moindre pour NO^3H, un peu moins mobile. Je n'ai pas retrouvé le fait signalé par M. P. Girard, qu'en diffusion libre il s'échappe proportionnellement plus de baryum que de chlore ([1]).

Ces déplacements par diffusion s'observent naturellement aussi sur des mélanges de sels et d'alcalis, par suite de la grande mobilité des ions $\overline{OH}$. Une solution 0,2N en KCl et en $Ba(OH)^2$, expérimentée dans les mêmes conditions (en vases paraffinés pour éviter l'attaque du verre), montre la diffusion d'un excès de potasse. Le rapport du potassium au chlore est égal à 3; au contraire pour le baryum, le moins mobile des quatre ions en présence, le rapport de ce métal au chlore n'est que de 0,26.

En résumé, la considération des mobilités relatives des ions d'un mélange sel + acide, jointe à la connaissance du degré d'ionisation de l'acide, suffit pour prévoir le sens du partage dans les produits de la diffusion.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation directe des oxybromures de mercure.* Note de M. **H. Pélabon**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Les oxybromures de mercure se forment directement comme les oxychlorures. Pour déterminer leur composition, nous avons suivi la même marche que celle qui a été décrite ([2]).

Des tubes scellés en verre ordinaire (à base de soude), contenant 20^{cm^3} d'eau distillée, *n* molécules d'oxyde rouge et *m* molécules de bromure mercurique, ont été agités très longtemps. Après trois semaines, la teinte rosée des mélanges d'oxyde et de bromure change assez brusquement et huit jours après l'équilibre est atteint. Tous les tubes pour lesquels *m* est supérieur à *n* renferment finalement un composé jaune vif, les autres un composé marron foncé. Les corps en suspension ne se déposent que difficilement, ce sont des poudres à grains excessivement fins. Le dosage du

---

([1]) *Comptes rendus*, 159, 1914, p. 376, et 178, 1924, p. 389.
([2]) *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 143.

bromure mercurique en solution donne, dans tous les cas où le rapport $\frac{n}{m}$ est inférieur à 4, le même nombre $0^{mol},00018$ pour 10^{cm^3} de liquide. Si la valeur du même rapport dépasse 4, on ne trouve plus de bromure en solution. D'après cela, le composé marron doit répondre à la formule $4HgO.HgBr^2$. D'autre part, l'analyse du composé jaune après rapide lavage à l'alcool conduit à écrire sa formule : $HgO.HgBr^2$.

Remarquons que le nombre 0,00018 trouvé plus haut pour la concentration du bromure dissous est supérieur à la concentration 0,000145 d'une solution de bromure saturée à la même température, mais qui n'a pas été agitée longtemps dans un tube de verre; cette différence s'explique par l'attaque du verre. Pour éviter cette action catalysante du verre, nous avons repris les mêmes expériences avec des tubes en quartz; les réactions sont alors beaucoup plus lentes et après quatre mois d'agitation on atteint l'équilibre à la température ordinaire. L'aspect des tubes est bien différent de celui que présentaient les tubes de verre, le liquide qu'ils renferment redevient immédiatement limpide après agitation, le dépôt généralement hétérogène occupe un faible volume; sa surface libre reste toujours bien horizontale, même si l'on incline le tube. Tout s'explique par un examen au microscope. Les composés solides trouvés dans les tubes sont roulés comme de véritables galets et relativement volumineux, surtout si l'on compare leurs dimensions à celles des produits introduits dans les tubes. Il est facile de distinguer les deux oxybromures signalés plus haut, ils ont ici la forme de grains ovoïdes bruns et jaunes. Les mélanges très riches en bromure montrent non seulement l'oxybromure jaune, mais encore des particules incolores également déformées par le frottement et qui ressemblent à de petits verres; elles ne peuvent être prises pour des cristaux roulés de bromure mercurique, car, d'une part, leurs dimensions valent bien vingt fois celles des cristaux du bromure employé; d'autre part, en déposant une goutte d'alcool sur la préparation, on constate la disparition rapide des cristaux et à l'endroit qu'ils occupaient apparaît un léger dépôt d'oxyde mercurique. Il est certain d'après cela que l'on se trouve en présence d'un troisième oxybromure pauvre en oxyde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des p-bromanisyl et p-bromotolylmagnésiums sur le camphre.* Note [1] de Mlle **S. Leduc**, transmise par M. A. Haller.

Le travail présent constitue une reprise et une suite des recherches publiées par MM. A. Haller et Ed. Bauer [2] sur la préparation d'arylbornéols tertiaires faisant agir les bromure de phényl- et chlorure de benzylmagnésiums sur le camphre. Les corps obtenus dans ces conditions ont respectivement pour formules

$$C^8H^{14}\left<\begin{array}{l}CH^2\\ \mid\\ C\left<\begin{array}{l}OH\\ C^6H^5\end{array}\right.\end{array}\right. \quad \text{et} \quad C^8H^{14}\left<\begin{array}{l}CH^2\\ \mid\\ C\left<\begin{array}{l}OH\\ CH^2-C^6H^5\end{array}\right.\end{array}\right. .$$

Ils perdent facilement de l'eau, sous l'influence des déshydratants, pour donner naissance à des phényl- et benzylcamphènes. Le dérivé phénylé se déshydrate même à la distillation, de sorte qu'il est difficile de l'obtenir exempt de phénylcamphène.

Si, au lieu d'effectuer la réaction du bromure de phénylmagnésium sur le camphre à la température d'ébullition de l'éther, on abandonne simplement le mélange à lui-même pendant plusieurs jours, on porte le rendement en phénylbornéol et en phénylcamphène de 25 pour 100 obtenus par MM. Haller et Bauer à 40 pour 100.

Anisylcamphène

$$C^8H^{14}\left<\begin{array}{l}C-C^6H^4OCH^3\\ \parallel\\ CH\end{array}\right. .$$

— Quand on fait agir une solution éthérée de parabromure d'anisylmagnésium sur les trois quarts de la quantité théorique de camphre également en solution éthérée, on constate que la combinaison s'effectue avec un grand dégagement de chaleur.

On abandonne ensuite le mélange à lui-même en ayant soin de l'agiter de temps à autre. Au bout de quelques jours on le verse sur l'eau glacée et acidulée, on décante, sèche et élimine l'éther par distillation. Le résidu est distillé dans le vide pour séparer le camphre et le *p*-bromanisol non entré en réaction et il reste un produit qui se prend en masse par le refroidisse-

---

[1] Séance du 4 mai 1925.

[2] A. Haller et Ed. Bauer, *Comptes rendus*, 149, 1906, p. 677.

ment. En reprenant cette masse par l'éther, tout se dissout sauf quelques cristaux qui ont été identifiés avec le dianisyle.

La solution éthérée fournit un corps solide très soluble dans l'éther de pétrole, soluble dans l'alcool bouillant et peu dans l'alcool froid; cristallisé au sein de l'éther ou de la ligroïne, il se présente sous la forme de beaux cristaux prismatiques et transparents qui fondent à 85°. La solution alcoolique le laisse déposer sous la forme de paillettes blanches fondant à la même température. L'analyse de ces cristaux conduit à la formule $C^{17}H^{22}O$ qui est celle de l'anisylcamphène, produit de déshydratation de l'anisylbornéol tertiaire formé au cours de la réaction

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH^2\\ \;| \\ C\left\langle\begin{array}{l}C^6H^4OCH^3\\ OH\end{array}\right.\end{array}\right. \rightarrow C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH\\ \;\| \\ C-C^6H^4OCH^3.\end{array}\right.$$

L'huile qui accompagne les cristaux bruts est rectifiée sous pression réduite. Elle passe en majeure partie entre 178° et 180° sous 20mm et constitue encore de l'anisylcamphène. Il ne nous a pas été possible d'isoler de l'anisylbornéol. Les rendements en carbure sont de 20 à 30 pour 100 de la théorie.

L'anisylcamphène décolore le brome avec dégagement d'acide bromhydrique sans toutefois donner un dérivé bromé cristallisé. En traitant le carbure par de l'acide bromhydrique en solution acide on n'obtient qu'une masse noirâtre incristallisable.

Action du parabromotolylmagnésium sur le camphre. — En faisant agir le dérivé magnésien sur le camphre, dans les mêmes conditions que le dérivé anisylé, et en cherchant à isoler les produits de la réaction, on finit par obtenir, à côté d'un peu de ditolyle, un produit qui, rectifié, passe de 154° à 157° sous 12mm. Soumis à l'analyse, ce produit donne des chiffres intermédiaires entre ceux qu'exigent le tolylbornéol tertiaire et le tolylcamphène. Nous n'en avons pas poursuivi l'étude en raison du faible rendement de la réaction.

Il résulte de nos recherches que, en faisant réagir les bromures de phényl- et paratolylmagnésium sur le camphre, on réussit à obtenir des alcools tertiaires plus ou moins mélangés avec leurs produits de déshydratation, les *arylcamphènes*. Le même processus ne s'accomplit pas quand on s'adresse au bromure de paraanisylmagnésium. Dans ce cas on n'isole que les produits de déshydratation de l'alcool tertiaire cherché, en l'espèce, l'anysylcamphène.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode générale de synthèse de dérivés ω-chlorallylés cycliques et par eux de carbures acétyléniques, d'alcools et d'aldéhydes cycliques.* Note [1] de M. L. Bert, présentée par M. Charles Moureu.

I. La nature et l'intensité du parfum de l'aldéhyde *p*-cuménacétique que nous avons décrite dans une précédente Note nous ont engagé à préparer une série d'aldéhydes nouvelles à noyau *p*-cyménique. La difficulté d'obtention, par les procédés connus, des homologues de la thymylaldéhyde, elle-même inconnue, nous a conduit à imaginer la méthode de préparation suivante :

Lorsqu'on traite, au sein du toluène chauffé vers 100°, une combinaison organomagnésienne mixte, par une quantité équimoléculaire de dichloro-1.3-propène, il se produit une double décomposition, conformément à l'équation

$$RMgX + CH^2Cl - CH = CHCl = R - CH^2 - CH = CHCl + MgXCl.$$

L'éther chlorhydrique de l'alcool vinylique substitué, ainsi obtenu, donne comme on sait, par saponification, l'aldéhyde $R - CH^2 - CH^2 - CHO$, par suite de l'isomérisation

$$R - CH^2 - CH = CHOH \rightarrow R - CH^2 - CH^2 - CHO.$$

Aucun composé du type $R - CH^2 - CH = CHCl$ n'étant connu à l'heure actuelle en série cyclique, nous décrirons ci-dessous les faits expérimentaux qui nous ont permis de poser l'équation précédente.

L'action du dichloro-1.3-propène sur le bromure de phénylmagnésium fournit, avec un rendement à peu près quantitatif, un liquide incolore, doué d'une pénétrante odeur benzénique, auquel l'analyse assigne la formule C^9H^9Cl et qui présente les caractéristiques suivantes :

$$Éb_{18} = 97°, \ Eb_{corr.} = 212°\text{-}214°, \ d^{14}_{4} = 1,073, \ n^{14}_{D} = 1,545.$$

Ce composé donne un dibromure qui constitue une huile jaune pâle, d'odeur curieuse d'iodoforme, pour laquelle

$$Eb_{12} = 160°, \ d^{10}_{4} = 1,727 \text{ et } n^{10}_{D} = 1,611.$$

Des deux composés C^9H^9Cl susceptibles de prendre ici naissance, l'un est

(1) Séance du 11 mai 1925.

le chlorure de cinnamyle, déjà connu, $C^6H^5-CH=CH-CH^2Cl$, l'autre, l'ω-chlorallylbenzène, inconnu à ce jour, $C^6H^5-CH^2-CH=CHCl$. Or : 1° au point de vue organoleptique, l'odeur du chlorure de cinnamyle est moins intense et plus agréable que celle du produit C^9H^9Cl obtenu;

2° Au point de vue physique, les constantes sont très différentes : alors que nous avons trouvé $Eb_{18}=97°$ et $d_4^{14}=1,073$, la littérature chimique indique pour le chlorure de cinnamyle : $Eb_{18}=120°$, $Eb_{22}=125$-$126°$, $d_4^{15}=1,101$;

3° Au point de vue chimique, le chlorure de cinnamyle donne un dibromure fusible à 104-105°, bien différent du dibromure liquide que nous avons préparé. De plus le chlorure de cinnamyle réagit sur le magnésium en donnant deux hydrocarbures, le 1.6-diphénylhexadiène-1.5 et le 1.4-diphénylhexène-1. Mélangé enfin avec une proportion équimoléculaire de diméthylaniline, il se transforme en chlorure de diméthylphénylcinnamylammonium, avec lequel on obtient aisément, soit du phénate de cinnamyle fusible à 62°, soit des enlevages rouge orangé sur tissu teint en indigo.

Le composé C^9H^9Cl préparé par nous ne donnant aucune de ces réactions, nous concluons de l'ensemble des observations précédentes que nous avons affaire à de l'ω-chlorallylbenzène.

Contrairement à toute attente, ce composé résiste opiniâtrement à la saponification.

Chauffé au reflux, vers 130-135°, avec trois molécules de potasse caustique en morceaux et son poids d'alcool absolu, il se transforme rapidement et quantitativement en un liquide incolore à odeur douce, balsamique, de formule $C^{11}H^{14}O$, pour lequel $Eb_{22}=127$-$128°$, $d_4^{15}=0,970$, $n_D^{15}=1,547$. Nous pensions tout d'abord être en présence de l'ω-éthoxyallylbenzène, mais après avoir vainement tenté d'en obtenir de l'aldéhyde hydrocinnamique par saponification suivie d'isomérisation, nous l'avons identifié à l'oxyde mixte d'éthyle et de cinnamyle $C^6H^5-CH=CH-CH^2-O-C^2H^5$.

L'oxydation permanganique à froid nous a fourni en effet de l'aldéhyde puis de l'acide benzoïques, au lieu de l'aldéhyde et de l'acide phénylacétiques qu'eût donnés l'ω-éthoxyallylbenzène.

II. Par condensation du dichloro-1.3-propène avec divers magnésiens, nous avons préparé jusqu'ici :

1° En collaboration avec M. P.-Ch. Dorier, les ω-chlorallyl-*o*-méthyl, *p*-méthyl, *p*-bromobenzènes;

2° En collaboration avec M. R. Lamy, l'ω-chlorallyl-*p*-méthoxybenzène;

3° Nous-même : l'ω-chlorallyl-*p*-isopropylbenzène, l'ω-chlorobuténylp-isopropylbenzène et le 2-ω-chlorallyl-*p*-cymène.

Voici leurs caractéristiques :

ω-chlorallyl-*o*-méthylbenzène ([a])....	$Eb_{16} = 109°$,	$d_4^9 = 1,061$,	$n_D^9 = 1,545$
» *p*-méthylbenzène ([b])....	$Eb_{16} = 112°,5$,	$d_4^{11,5} = 1,053$,	$n_D^{11,5} = 1,542$
» *p*-bromobenzène ([c])....	$Eb_{14} = 140°$,	$d_4^{18,5} = 1,433$,	$n_D^{18,5} = 1,580$
» *p*-méthoxybenzène......	$Eb_{11} = 120°$,	$d_4^8 = 1,155$,	$n_D^8 = 1,553$
» *p*-isopropylbenzène ([d])..	$Eb_{30} = 146°$,	$d_4^{20} = 1,019$,	$n_D^{20} = 1,532$
ω-chlorobutén（yl-*p*-isopropylbenzène .	$Eb_{20} = 148°$,	$d_4^6 = 1,015$,	$n_D^6 = 1,537$
2-ω-chlorallyl-*p*-cymène ([e]).........	$Eb_{15} = 140°$,	$d_4^{19} = 1,018$,	$n_D^{19} = 1,530$

Dérivés dibromés.

([a])	$Eb_{16} = 176°,5$,	$d_4^{7,5} = 1,705$,	$n_D^{7,5} = 1,599$
([b])	$Eb_{13} = 174°$,	$d_4^{10} = 1,685$,	$n_D^{10} = 1,598$
([c])	$Eb_{12} = 204°$,	$d_4^{19,5} = 1,975$,	$n_D^{19,5} = 1,626$
([d])	$Eb_{12} = 186°\text{-}187°$,	$d_4^6 = 1,580$,	$n_D^6 = 1,587$
([e])	$Eb_{14} = 196°$,	$d_4^{16} = 1,531$,	$n_D^{16} = 1,578$

III. Par le bon marché relatif du dichloro-1.3-propène qu'elle met en œuvre, par sa facilité d'exécution, par les rendements élevés qu'elle fournit, la méthode de synthèse de dérivés ω-chlorallylés cycliques que nous venons de faire connaître rendra sans doute des services, car :

1° Aucun composé du type $R-CH^2-CH=CHCl$ n'avait été décrit jusqu'ici en série cyclique;

2° L'action de la potasse alcoolique sur ces composés les transforme, par suite d'une transposition moléculaire, en éthers-oxydes mixtes d'alcoyle et d'alcoylcinnamyle $R\text{-}C^6H^4\text{-}CH=CH\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}R'$ dont la saponification conduit aux alcools cinnamiques substitués $R\text{-}C^6H^4\text{-}CH=CH\text{-}CH^2OH$, qui permettent de passer aux aldéhydes correspondantes; on ne connaissait dans cette série que l'alcool et l'aldéhyde cinnamiques;

3° Les éthers-oxydes mixtes d'alcoyle et d'alcoylcinnamyle donnent aisément par hydrogénation les éthers-oxydes mixtes d'alcoyle et d'alcoylphénylpropyle et, par suite, les alcools phénylpropyliques substitués et les aldéhydes hydrocinnamiques correspondants;

4° Traités par l'amidure de sodium, par la toute récente méthode de M. Bourguel, les dérivés $R-CH^2-CH=CHCl$ donnent les carbures acétyléniques $R-CH^2-C\equiv CH$.

En série grasse, nous n'avons obtenu jusqu'à présent, dans la condensation du dichloro-1.3-propène avec les combinaisons organomagnésiennes mixtes, que de très faibles rendements en dérivés $R-CH^2-CH=CHCl$, car l'atome de chlore y est beaucoup plus labile qu'en série cyclique et donne lieu à d'importantes réactions secondaires au cours de la préparation.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du chlore sur le pinène α.* Note (1) de M. **Georges Brus**, présentée par M. Paul Sabatier.

Les résultats antérieurs sont peu précis. Deville (2) signala la formation d'un dérivé de substitution $C^{10}H^{12}Cl^4$. Naudin (3) obtint un dérivé dichloré liquide $C^{10}H^{16}Cl^2$ qui, chauffé, perd HCl et donne du *p*-cymène avec un rendement de 75 pour 100. Aschan (4) montra que la chloruration donne : du *chlorure de bornyle*, un *dérivé dichloré liquide* $C^{10}H^{16}Cl^2$ ($E_{10} = 120\text{-}125°$) et, avec un rendement de 7 pour 100 environ, un *dérivé dichloré cristallisé, orthorhombique* ($a : b : c = 0,8587 : 1 : 1,9320$) ($E_{10} = 130°$, $F. = 173\text{-}174°$).

L'auteur n'indique pas l'origine de l'essence étudiée dont le pouvoir rotatoire était $[\alpha]_D = +25°,6$; il y suppose la présence de *nopinène*.

Il était donc nécessaire de reprendre cette étude en opérant sur du *pinène pur, exempt de nopinène*, car il suffit de comparer les formules des deux carbures pour voir qu'ils doivent conduire à des dérivés dihalogénés différents.

Le pinène employé provenait de l'essence du pin d'Alep et avait les constantes : $d = 0,860$; $[\alpha]_D = +48°,1$; $n_D^{15} = 1,458$.

La chloruration a été faite en faisant absorber très lentement la quantité théorique de Cl sec à 100^g de pinène anhydre refroidi entre $-15°$ et $-20°$.

La réaction dure environ 5 heures; il se dégage un peu d'HCl. L'augmentation de poids (50^g) est voisine de l'augmentation théorique (52^g) correspondant à la réaction

$$C^{10}H^{16} + Cl^2 = C^{10}H^{16}Cl^2.$$

Le produit obtenu (150^g), incolore, visqueux, fume à l'air. Il a été distillé directement dans le vide sous 15^{mm} et, entre 80 et 160°, 23 fractions ont été recueillies

Les 8 premières, passant entre 80° et 110°, déposent des quantités abondantes de chlorure de bornyle, $F. = 125°\text{-}126°$, $[\alpha]_D = +25°,3$.

La constitution des fractions suivantes se rapproche de $C^{10}H^{16}Cl^2$; ainsi, la fraction 11 ($E. = 120\text{-}121°$) contient 32,72 pour 100 de Cl; calculé pour $C^{10}H^{16}Cl^2$: 34,25 pour 100.

---

(1) Séance du 11 mai 1925.

(2) Deville, *Annales de Chimie*, 75, 1840, p. 60.

(3) Naudin, *Bull. Soc. chimique*, 2e série, 37, 1882, p. 111.

(4) Aschan, *Öfversigt Finska Vetenskaps Soc.*, 57, 1915, p. 14.

A partir de la fraction 12 (E. = 121-125°) et, jusqu'à la fraction 17 (E. = 136-138°), on obtient, avec un rendement d'environ 15 pour 100, un produit solide qui, recristallisé dans l'alcool ou l'éther de pétrole, fond à 170-171°; il est inactif sur la lumière polarisée et sa constitution est celle d'un dérivé dichloré $C^{10}H^{16}Cl^2$ (Cl pour 100 : trouvé, 34,02; calculé, 34,25).

Il cristallise en gros cristaux monocliniques dont M. Dufour a bien voulu faire l'étude :

faces $p(001)\,m(110)$ dominantes;
$h^1(100)\,a^1(10\bar{1})\,g^1(010)$ peu développées;
$a : b : c = 1,337 : 1 : 1,384$, $\beta(Ox, Oz) = 121°,42$.

	Angles des normales calculés.	Angles des normales observés.
$mm(110)(1\bar{1}0)$..........	fond	97°22′
mp (110) (001)..........	fond	69°42′
ph^1 (001) (100)..........	58°18′	58°28′
pa^1 (001) $(10\bar{1})$..........	fond	62°38′
ma^1 (110) $(10\bar{1})$..........	70°9′	69°47′

Il diffère nettement, par sa forme cristalline, du dérivé $C^{10}H^{16}Cl^2$ orthorhombique d'Aschan.

L'aniline, la poudre de Zn, de Mg, de Cu, en solution alcoolique, sont sans action sur lui. Si l'on admet que l'action du Cl sur le pinène est analogue à l'action du Br, on est conduit à lui attribuer la formule (I) et à l'appeler *chlorure de tricyclène*. Wallach (¹) a montré, en effet, que l'action du Br sur le pinène donnait un dérivé $C^{10}H^{16}Br^2$ (II) à partir duquel Godlewsky et Wagner (²), en enlevant le Br par le Zn en solution alcoolique, ont obtenu le *tricyclène* (III) :

CH^3 — Cl, Cl — I.
CH^3 — Br, Br — II.
CH^3 — III.

(¹) Wallach, *Ann. d. Chem.*, 264, 1891, p. 1.

(²) Godlewsky et Wagner, *J. Phys. — Chim. russe*, 28, 1896, p. 903.

Les dernières fractions sont constituées par un mélange de dérivés dichlorés et *polychlorés*. Ainsi, la fraction 21 (E. = 152-155°) contient 42,25 pour 100 de Cl. Calculé pour $C^{10}H^{16}Cl^{4}$: 59,05 pour 100. Elle renferme probablement un dérivé du type menthane (IV) qui se formerait par une chloruration plus avancée. J'ai constaté, en effet, que le pinène pouvait absorber plus de 2 atomes de Cl.

En résumé j'ai obtenu : du *chlorure de bornyle*, des *dérivés dichlorés liquides*, un *dérivé dichloré cristallisé monoclinique* (F. = 170°) différent des produits signalés jusqu'ici dans l'étude de cette réaction, et de faibles quantités de *produits polychlorés*.

L'action du Cl sur le pinène (V) est donc très complexe; elle ne conduit pas au dérivé normal d'addition (VI), mais *au chlorure de tricyclène* (VII), par une transposition moléculaire analogue à la formation du *chlorure de bornyle* (VIII) à partir du *chlorhydrate tertiaire* (IX) :

CH³ — CH³ Cl Cl — CH³ Cl Cl — CH³ Cl Cl Cl

V. — Cl² → VI. → VII. → IV.

HCl → IX. (CH³ Cl H) → VIII. (CH³ Cl H)

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur les aryliminonaphtoquinones. Action des amines aromatiques.* Note (¹) de M. R. Lantz et A. Wahl, transmise par M. A. Haller.

Les aryliminonaphtoquinones que nous avons décrites (²) se prêtent à un ensemble de réactions générales parmi lesquelles nous nous occuperons

---

(¹) Séance du 4 mai 1925.

(²) R. Lantz et A. Wahl, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1351.

d'abord de l'action des amines aromatiques primaires. Celles-ci réagissent, soit à l'état libre, soit au sein de dissolvants organiques, pour donner une série de dérivés d'un type tout nouveau.

Ainsi, si l'on introduit la phénylimino-1-naphtoquinone fraîchement préparée, comme il a été dit, dans l'aniline diluée de son poids d'acétone, à la température ordinaire, la solution se colore en brun, et il ne tarde pas à se déposer de beaux cristaux bruns qui, après quelque temps, peuvent être essorés. Après lavages à l'éther on peut les purifier par cristallisation dans un mélange de chloroforme et de ligroïne. L'analyse conduit à leur attribuer la formule $C^{22}H^{16}ON^2$. (Trouvé pour 100 : $C = 81,2$; $H = 5,5$; $N = 8,6$. Calculé pour 100 : $C = 81,5$; $H = 4,9$; $N = 8,6$.)

On pourrait donc représenter la réaction par l'équation

$$C^{16}H^{11}ON + C^6H^5NH^2 = C^{22}H^{16}ON^2 + H^2.$$

Toutefois l'hydrogène mis en liberté se fixe sur la phényliminonaphtoquinone qu'il transforme en son produit de réduction : le phénylamino-1-oxy-2-naphtalène. Pour retrouver celui-ci, il suffit d'éliminer l'excès d'aniline par la vapeur, de reprendre le résidu par la soude étendue et d'acidifier la solution alcaline ; on peut aussi épuiser directement les eaux mères par lavages à la soude étendue et acidifier la liqueur alcaline. Il en résulte qu'il s'est fixé un reste $N\,C^6H^5$ sur la phényliminonaphtoquinone pendant qu'une molécule de celle-ci se trouve réduite.

En considérant que la β-naphtoquinone fixe un reste aminé en position 4, on peut admettre *a priori* qu'il peut en être de même ici et que la constitution du produit formé est expliquée par la relation

$$2\left[\ N.C^6H^5\ \ldots =O\ \right] + C^6H^5NH^2 = N.C^6H^5\ \ldots -OH\ \ldots N.C^6H^5 + NH.C^6H^5\ \ldots -OH$$

Mais il est facile d'en apporter la preuve. En effet, il suffit d'hydrolyser le composé ainsi obtenu. Pour cela, on broie les cristaux bruns avec de l'acide chlorhydrique dilué d'un peu d'eau et, au bout d'une vingtaine de minutes, on verse la bouillie dans l'eau. Il se précipite des flocons rouge brique, insolubles qui, après essorage et recristallisation, présentent tous les caractères de l'oxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1 déjà obtenue par Bœniger en

traitant l'acide naphtoquinone-1.2-sulfonique-4 par l'aniline (1). Cette réaction

$$\text{(N.C}^6\text{H}^5\text{)(OH)(N.C}^6\text{H}^5\text{)C}_{10}\text{H}_5 + \text{H}^2\text{O} = \text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2 + \text{(O)(OH)(N.C}^6\text{H}^5\text{)C}_{10}\text{H}_5$$

montre que le reste de l'amine ayant résisté à l'hydrolyse est fixé en position 4. Si la position respective des divers groupements se trouve ainsi établie, un certain nombre de caractères montrent qu'une tautomérie dans le sens

$$\text{C}^{10}\text{H}^5\begin{cases}=\text{N.C}^6\text{H}^5 & (1)\\ -\text{OH} & (2)\\ =\text{N.C}^6\text{H}^5 & (4)\end{cases} \rightarrow \text{C}^{10}\text{H}^5\begin{cases}=\text{N.C}^6\text{H}^5 & (1)\\ =\text{O} & (2)\\ -\text{NH.C}^6\text{H}^5 & (4)\end{cases}$$

ne doit pas être exclue. La première formule représente l'*oxy-2-diphényliminonaphtoquinone*-1.4; la seconde, la *phénylimino*-1-*phénylamino*-4-*naphtoquinone*-2.

Les diverses arylimino-1-naphtoquinones-2 pouvant réagir avec les amines, le dérivé précédent constitue donc le premier terme d'une nouvelle série de composés dont l'isomère de position :

$$\text{(O)(NH.C}^6\text{H}^5\text{)(N.C}^6\text{H}^5\text{)C}_{10}\text{H}_5$$

appelé *anilinonaphtoquinone anilide* est connu depuis longtemps.

Celui-ci se distingue de notre produit par sa grande stabilité vis-à-vis des acides, par la couleur de sa dissolution dans l'acide sulfurique, par ses solubilités. Enfin, une courte ébullition, au sein de l'acide acétique glacial, transforme le nouveau produit en son isomère précédent.

Comme on l'a vu, l'hydrogène libéré lors de la réaction de l'aniline sur la phényliminonaphtoquinone ne permet pas d'espérer un rendement supérieur à 50 pour 100. On pouvait se demander si la présence d'un oxydant ne serait pas capable d'éviter cet écueil. Or nous avons trouvé, effectivement,

---

(1) Bœniger, *Berichte*, 27, 1894, p. 25.

qu'en la présence d'un grand excès d'air et d'un catalyseur constitué par un oxyde métallique, comme la chaux, la baryte, l'oxyde de cuivre, etc., le phénylamino-oxynaphtalène formé par la réduction, se trouve réoxydé au fur et à mesure et que la réaction devient alors totale. Mais, dans ces conditions, il ne devient plus nécessaire de préparer d'avance la phénylimino-naphtoquinone, on peut utiliser directement le phénylamino-oxynaphtalène lui-même, ce qui rend l'obtention de la phénylimino-1-phénylamino-4-naphtoquinone-2 particulièrement facile. La réaction devient alors

$$C^{10}H^{6}\begin{cases}NH.C^{6}H^{5}\\OH\end{cases} + C^{6}H^{5}NH^{2} + O = H^{2}O + C^{10}H^{5}\begin{cases}=N.C^{6}H^{5} & (1)\\=O & (2)\\-NH.C^{6}H^{5} & (4)\end{cases}$$

Toutefois, dans ces conditions, le produit formé se combine à l'oxyde métallique. Le *dérivé cuivrique*, notamment, peut être purifié par cristallisation dans le nitrobenzène bouillant, d'où il se dépose en cristaux bruns. Leur composition correspond à la formule $(C^{22}H^{15}ON^{2})^{2}Cu$, et le même dérivé s'obtient en ajoutant de l'eau céleste à la solution hydro-alcoolique du composé lui-même [1].

GÉOLOGIE. — *Origine sous-marine des silex en rognons et lits de la craie du Bassin de Paris.* Note de M. **L. Cayeux**, présentée par M. H. Douvillé.

Les opinions les plus diverses ont été exprimées sur l'âge relatif des silex et des craies qui les renferment. Plusieurs auteurs admettent que la genèse des silex marche presque de pair avec la sédimentation ; d'autres en supposent la formation, avant ou pendant l'émersion, dans un dépôt depuis longtemps accumulé ; un grand nombre, tablant sur l'existence de silex en veines, reportent l'origine des silex après l'émersion et la consolidation de la craie. Enfin, des géologues sont d'avis que les silex ont pu être engendrés en des temps différents. En fait de preuves directes à l'appui de l'une ou l'autre de ces conceptions, on n'en a guère invoqué qu'une seule, tirée des silex en veines, considérés, à tort croyons-nous, comme un argument décisif en faveur d'une origine très tardive des silex.

---

[1] Trouvé pour 100 : Cu, 8,77 ; N, 8,7 ; 8,2. Calculé pour 100 : Cu, 8,95 ; N, 7,9. La préparation de ces composés est protégée par le brevet français n° 558117 du 30 octobre 1922.

Diverses observations nouvelles, relevées sur le terrain, démontrent que les silex du Bassin de Paris ont pris naissance, en presque totalité, dans la boue crayeuse en voie de dépôt. Les deux suivantes, qui ne sont point les seules probantes, ne laissent subsister aucun doute à cet égard.

1. *Des cordons et lits de silex ont enregistré une action érosive contemporaine de la sédimentation.* — Les régions de Fécamp et d'Étretat fournissent de très beaux exemples de nodules de silex stratifiés en cordons et lits, affectant des dispositions telles qu'ils impliquent une action érosive contemporaine de la sédimentation et une origine des silex antérieure à cette action.

A. Des cordons de silex obliques sont nettement tronqués par un banc horizontal de craie noduleuse, assimilable à un poudingue de craie développé sur le fond de la mer.

B. Des silex répartis en cordons obliques sont arrêtés par une table horizontale de silex. J'ai observé jusqu'à une dizaine de pareils cordons interrompus par un même lit de silex.

C. Des silex distribués en cordons, voire en lits continus, dessinent de petites cuvettes emboîtées les unes dans les autres, toutes interrompues par une table ou par un cordon de silex d'allure horizontale.

Ces manières d'être des silex, et d'autres encore, résultent d'une stratification de courants, admirablement caractérisée, visible à des niveaux très riches en témoignages de ruptures d'équilibre, sous la forme de bancs de craie noduleuse et d'érosion sous-marine.

En conséquence, les cordons et lits de silex ont pris naissance à une époque telle qu'ils ont pu être affectés par des phénomènes d'érosion sous-marine. C'est dire que les silex se formaient en quelque sorte au fur et à mesure que la craie se déposait. S'il en est ainsi, on doit observer des silex remaniés dans la craie même.

2. *Des silex en rognons ont été engendrés assez tôt pour être remaniés dans la craie dont ils procèdent.* — L'exploration des falaises de la Manche m'a permis de recueillir des centaines de fragments de silex remaniés sur le fond de la mer crétacée. Dans la région d'Étretat, en particulier, il existe au sommet du Turonien une craie à silex, passant latéralement à une craie magnésienne, d'aspect congloméré ou non. Ladite craie, y compris ses accidents dolomitiques, renferme des silex doués de caractères physiques qui leur impriment un faciès spécial. Ce sont, notamment, des silex à patine rosée et des silex teintés en rose dans toute leur épaisseur.

L'une des craies magnésiennes en question se signale par la présence de

silex plus ou moins fragmentés. Selon les points, les morceaux de silex sont très disséminés dans le milieu, ce qui est le cas général, ou réunis en grand nombre. Lors de leur maximum de concentration, ils engendrent une véritable brèche, tellement pétrie de silex en débris qu'une place insignifiante est réservée à la gangue crayeuse. L'association de fragments de dimensions très différentes est la règle. Tous les passages existent entre les grains de silex à peine perceptibles à l'œil nu, et les éléments mesurant jusqu'à 7 et 8^{cm}. Il est à noter, en outre, que la collection des fragments reproduit la variété complète des silex non remaniés du même horizon.

La craie à *M. breviporus* des environs de Bavai (Nord), la craie à *Magas pumilus* de Meudon et la craie sénonienne des environs de Sens m'ont également fourni des débris de silex, extraits de leur milieu générateur pendant le dépôt de la craie. Dans ces trois cas, il s'agit d'un très petit nombre d'éclats, toujours groupés en nids, observés une seule fois, dont l'origine remaniée est hors de conteste. Il faut s'attendre à ce que les exemples se multiplient avec le temps.

Conclusions. — De ces faits, on peut tirer les enseignements suivants :

1° La formation des silex des craies considérées suit d'assez près le dépôt de la boue crayeuse pour qu'ils soient remaniés et réintroduits à l'état fragmentaire dans cette même craie en voie d'accumulation. La localisation du phénomène dans un horizon pourvu de types de silex qui lui appartiennent en propre, comme dans la région d'Étretat, ne laisse planer aucun doute sur la formation presque immédiate des silex. Les faits sont tels que la période de temps nécessaire au dépôt de quelques mètres de craie correspond à la genèse et au remaniement des silex. Pour la première fois, il est possible d'assigner à la formation des silex, avec preuve à l'appui, une limite chronologique très étroite.

2° Les matériaux remaniés sont invariablement purs de tout mélange, autre que celui qui fait place à des débris de craie, circonstance qui implique une érosion exclusivement sous-marine.

3° Les fragments sont anguleux et tranchants comme les éclats qu'on peut détacher aujourd'hui des rognons. C'est dire que les silex avaient déjà acquis leur consistance définitive et, en général, toutes leurs propriétés physiques actuelles, lorsqu'ils ont été repris dans la boue crayeuse en voie de formation. Il me paraît ainsi démontré que les silex n'étaient pas mous et pâteux à l'origine, comme maints auteurs l'ont supposé.

On verra bientôt que d'autres conclusions, non moins instructives,

découlent de l'analyse des silex remaniés sur le fond de la mer crétacée.

Pour fixer la véritable portée attribuée aux précédentes observations, j'ajoute que la même origine sous-marine me paraît devoir être attribuée à tous les silex en rognons de la craie du Bassin de Paris, exception faite pour de très rares nodules formés en deux temps ([1]), et tous les silex en tables. La question de l'âge relatif des silex en veines est beaucoup plus difficile à élucider. Certains d'entre eux, tout au moins, caractérisés par une faible extension verticale, ont pris naissance en même temps que les silex en rognons qui les accompagnent.

GÉOLOGIE. — *Sur le faisceau de plis en retour de Valsavarenche et les prolongements de l'éventail de Bagnes dans les Alpes franco-italiennes.* Note ([2]) de M. **Frédéric Hermann**, transmise par M. Ch. Depéret.

Le massif de Valsavarenche fut reconnu comme la continuation Graie de l'immense pli en retour de la nappe du Grand-Saint-Bernard aux Mischabel, en Valais, dès que la structure en nappes des régions cristallines des Alpes occidentales fut établie ([3]). Il ne pouvait passer, jusqu'ici, d'après les documents existants, que pour un grand pli, de structure assez simple, semblable à celui du Valais et fermé au Sud-Est au Col de Belleface, au Nord de la Grivola.

Mes recherches dans le massif Grand-Paradis-Rutor m'ont permis de constater qu'il s'agit là, au contraire, d'une zone extrêmement tourmentée, se composant d'un faisceau serré de plis isoclinaux complexes, séparés l'un de l'autre par des lames synclinales, dont quelques-unes seules étaient partiellement connues jusqu'ici, formées généralement de Trias calcaire, accompagné localement de lambeaux de schistes lustrés. Ces lames n'ont souvent que quelques centimètres d'épaisseur, dépassent rarement 4-5^m et disparaissent même çà et là par étirement.

Les trois plis extrêmes (15, 12 et 11 de la figure ci-après) représentent

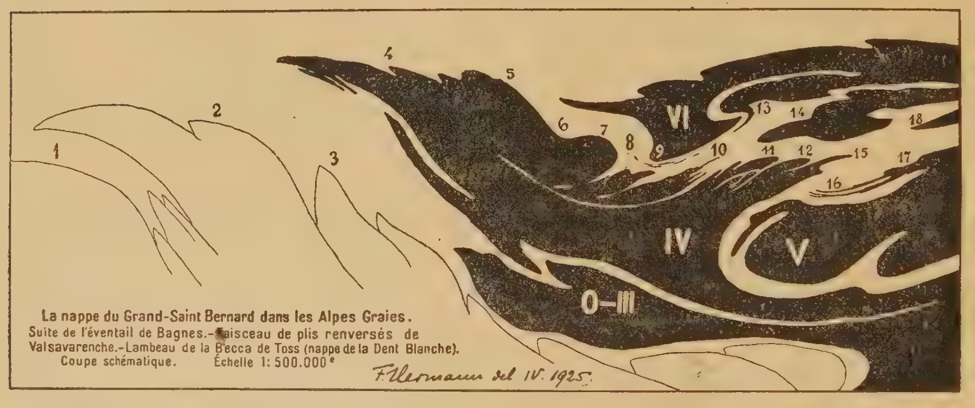
---

([1]) L. Cayeux, *De l'existence de silex formés en deux temps. Conséquences au point de vue de la période de formation des silex de la craie* (*Ass. fr. Av. Sc.*, Congrès de Carthage, 1896, p. 290-293).

([2]) Séance du 4 mai 1925.

([3]) M. Lugeon et E. Argand, *Sur les grandes nappes de recouvrement de la zone du Piémont* (*Comptes rendus*, 140, 1905, p. 1364).

certainement une partie violemment comprimée de la même carapace de la nappe, qui, dans les Pennines centrales, a une allure presque plane sur les 25^{km} qui séparent l'extrémité du pli des Mischabel, au-dessus de Zermatt, de la racine de l'éventail de Bagnes, dans les parages du Mont Carré sur Sion. Les plis suivants (10, 8 et 7) sont très probablement les digitations extrêmes de la continuation Graie de cet important accident tectonique. Le serrage intense du faisceau entier et l'érosion moins favorable ne permettent pas l'observation directe du synclinal entier séparant l'éventail de la nappe, si aisément visible le long du versant occidental du Val d'Hérens en Valais.



Massifs hercyniens : 1, des Aiguilles rouges; 2, du Mont Blanc; 3, du Mont Chetif.
O-III. Nappes inférieures du Simplon et du Tessin, résumées en une seule masse schématique.
IV, Nappe du Grand Saint-Bernard : 4, éventail de Bagnes; 5, projection du Mont Fallère et du Mont Vélan; 6, ensellement de Court de Bard; 7, bombement du Rutor; 8, double pli de Saint-Nicolas et du Truc d'Arbey; 10, pli et écailles de Chesallet-Champlong sur Villeneuve-Rhêmes-Saint-Georges; 11, pli de Ran et lames synclinales de Rhêmes Notre-Dame; 12, pli de la Bioula et de la Rouletta; 15, digitation extrême de la Grivola.
V. Nappe du Grand Paradis-Mont Rose : 16, digitations triasiques de Dégioz; 17, pli de Léviona.
VI. Nappe de la Dent Blanche : 9, lambeau de la Becca de Toss; 13, digitation du Mont Mary; 14, digitation du Mont Émilius; 18, écaille du Mont Rafray.

Des éléments structuraux et tectoniques indiquent cependant avec probabilité l'existence de ce synclinal, qui semble devoir se prolonger fort loin, en profondeur, vers les régions externes, sous le pli de Rhêmes-Saint-Georges (10), effilé en écailles minces et nombreuses de Trias calcaire, de micaschistes et de quartzites. Les traces les plus orientales de ce pli se voient dans les affleurements triasiques des environs de Chesallet, près Aoste; des lames nombreuses de calcaires triasiques, avec, parfois, des micaschistes et quartzites, dont une se prolonge vers le haut jusqu'au Grand Puignon, affleurent le long du chemin de Villeneuve à Valsavarenche, près de Champlong dessus; la masse entière sort au jour à Rhêmes-

Saint-Georges et, au Sud, dans la Montagne de Felumma, où l'on voit de nombreuses écailles.

Tout cela ressemble fort à ce que l'on constate dans les digitations extrêmes de Flancmayen, de Getty, du Sasseneire et des Becs de Bosson appartenant à l'éventail de Bagnes ([1]).

Il existe en outre une divergence entre la direction normale NE-SW, des trois plis extrêmes (15), (12) et (11), et celle qui passe de NNE-SSW à N-S, de ceux de Rhêmes-Saint-Georges (10), de Saint-Nicolas (8) et du Rutor (7), qui tendent à dépasser, vers les régions plus méridionales, l'extrémité même du faisceau. Cela est près d'avoir lieu sur l'arête-frontière et dans le haut Val d'Isère, où ces derniers plis sont largement séparés des premiers, dont les extrémités seules affleurent, dans les entailles orographiques les plus profondes, par des zones synclinales; on a par là l'indication d'une différence d'origine tectonique entre les deux groupes.

Les parties externes de ce synclinal sont, d'ailleurs, peut-être moins invisibles que cela peut sembler. Elles pourraient venir au jour dans le Val d'Isère moyen, entre Sainte-Foy et Tignes, par exemple.

Enfin, des masses imposantes de calcaires triasiques, dont la carapace de la nappe est habituellement peu dépourvue, reposent, dans les Alpes Graies, et même Cottiennes, à partir du haut Val de Rhêmes, sur les digitations que j'attribue à l'éventail de Bagnes et à ses prolongements.

On voit ainsi disparaître complètement vers le Sud, pour ne reparaître au jour qu'au Pelvo d'Elva et au Riouburent, dans les Alpes Cottiennes méridionales, les prolongements du pli renversé des Mischabel et du faisceau de Valsavarenche (*sensu stricto*).

Le massif du Mont Pourri et le Massif entier de la Vanoise (l'examen des cartes géologiques, en tenant compte des faits nouveaux indiqués, ne peut que porter à cette conclusion) appartiennent en entier, et non en partie, aux prolongements de l'éventail de Bagnes, qu'il convient, désormais, de nommer à nouveau de son ancien nom, plus compréhensif, d'*éventail franco-italien*.

Les masses triasiques, affleurant entre Modane et Lanslebourg, et leur digitation extrême de la Roche Melon, ne sont autres que les parties extrêmes de l'éventail, homologues de celles d'Arzinol et du Sasseneire dans les Pennines, de Rhêmes-Saint-Georges et du massif Granta Parei-Tsanteleina, entre Val d'Isère et Rhêmes.

([1]) *Sur l'éventail de Bagnes et la nappe de la Dent Blanche* (*Comptes rendus*, **180**, 1925, p. 1118). La figure ci-jointe peut servir pour illustrer cette Note.

PÉDOLOGIE. — *Sur la constitution chimique de la terre à brique.* Note de M. A. **Demolon**, présentée par M. Lindet.

Dans une Note précédente nous avons envisagé la texture physique d'un type de limons quaternaires bien défini. Nous exposerons ici les résultats fournis par l'analyse chimique des mêmes échantillons.

Examen comparé des diverses assises. — La similitude que nous avons signalée dans la texture des divers niveaux stratigraphiques se retrouve à l'analyse chimique. Cependant, sur le terrain, l'ergeron se distingue en général nettement de la terre à brique jaune rouge par sa teinte jaune clair. Corrélativement, on constate une proportion d'oxyde de fer plus élevée dans la terre à brique :

		Pour 100.
Chauny	Terre à brique	0,79
	Ergeron sous-jacent calcaire	0,45
Vouël	Terre à brique	1,25
	Ergeron sous-jacent décalcifié	0,90

Cet oxyde de fer (limonite), précipité à la surface des éléments sableux qu'il enrobe, détermine un véritable phénomène de teinture de la masse. Si l'on soumet la terre à brique à l'agitation mécanique au contact de l'eau distillée, le décapage se produit et la teinte se modifie en se rapprochant très sensiblement de celle de l'ergeron.

Lorsque l'ergeron est calcaire, le carbonate de chaux le protège contre le phénomène de rubéfaction dû à l'acide carbonique; après décalcification, son évolution le transforme en terre à brique. Cette décalcification de l'ergeron est actuellement presque partout réalisée dans le Saint-Quentinois et le Cambrésis, sauf pour quelques îlots où l'on trouve encore jusqu'à 8 ou 10 pour 100 de CO^3Ca. Terre à brique et ergeron doivent donc être considérés comme correspondant à la même formation sédimentaire à des stades différents de son évolution.

Quant au limon fendillé moyen analogue à la terre à brique et rubéfié comme elle, il convient d'y voir la partie supérieure d'un dépôt d'âge différent mais de même nature.

Analyse des divers fractionnements. — L'analyse chimique a été effectuée simultanément sur chacun des cinq fractionnements de la lévigation opérée après l'élimination des traces de carbonates terreux par HCl à 2 pour 100 à froid. La silice totale, le fer, l'alumine et la magnésie, ont été dosés après fusion aux carbonates alcalins; la potasse,

par attaque fluorhydrique. De plus, nous avons séparé la silice inerte par attaque avec SO^4H^2 à la moitié suivi d'une reprise chlorhydrique et d'une dissolution de la silice mise en liberté par une solution alcaline. L'étude du résidu ainsi obtenu nous a montré qu'il était formé de quartz sensiblement pur. Pour doser l'oxyde de fer libre, nous avons mis à profit la solubilité de la limonite dans l'acide oxalique et titré le fer soluble dans une solution aqueuse de cet acide à 2 pour 100 après 48 heures de contact. La soude, et surtout la chaux, nous ont donné des chiffres trop faibles pour que nous les ayons fait figurer dans le tableau ci-après :

	SiO^2			Fe^2O^3				H^2O	
	quartzeuse.	combinée.	Al^2O^3.	libre.	combinée.	MgO.	K^2O.	combinée.	PH.
Argile	10,4	38,6	24,2	4,50	6,40	1,90	3,50	10,50	3,40
Limon fin...	58,6	18,0	10,7	1,45	3,15	1,02	2,45	4,10	4,10
Limon	70,8	12,2	7,04	0,89	2,47	0,75	2,10	3,50	4,68
Sable fin	76,5	9,0	6,0	0,62	2,38	0,65	1,30	2,50	5,56
Sable moyen.	80,5	7,5	4,50	0,65	2,95	0,60	0,80	2,0	5,75
Terre totale .	61,1	15,85	9,47	1,38	2,93	0,95	2,13	3,60	4,60

Rapports moléculaires.	Argile.	Limon fin.	Limon.	Sable fin.	Sable moyen.
$\frac{(SiO^2)}{(H^2O)}$	1,1	1,3	1,0	1,1	1,1
$\frac{(SiO^2)}{(Al^2O^3)}$	2,7	2,8	2,9	2,5	2,8
$\frac{(SiO^2)}{(Al^2O^3)+(Fe^2O^3)}$	2,1	2,2	2,2	2,0	2,0
$\frac{(SiO^2)}{(Al^2O^3)+(Fe^2O^3)+(MgO)+(K^2O)}$	1,64	1,62	1,55	1,40	1,40

Dans le calcul des rapports ci-dessus nous n'avons fait intervenir que le fer et la silice combinés, abstraction faite de l'oxyde de fer libre et de la silice dont la proportion augmente rapidement avec les dimensions des fractionnements.

Si l'eau de constitution apparaît très voisine de celle qui correspond à la kaolinite, le rapport $\frac{SiO^2}{Al^2O^3}$ indique la présence de silicates différents qui ne sauraient être représentés par la muscovite fréquente dans d'autres argiles. Le rapport $\frac{SiO^2}{(Al^2O^3)(Fe^2O^3)}$ étant très voisin de 2, on peut admettre comme première approximation un mélange isomorphe d'alumo et de ferri-silicates, anologue à celui signalé par M. Le Chatelier [1] pour les argiles vertes du gypse. D'autre part, la présence de la magnésie et de la potasse en quan-

(1) Le Chatelier, *La silice et les silicates*, 1914, p. 463.

tités très notables, jointe à l'identification de la glauconie dans les fractionnements sableux, autorise à considérer cette dernière comme l'origine des ferrisilicates, de la potasse non attribuable au mica, et de l'oxyde de fer libre. Observons en outre que le P_H varie d'une manière continue et dans le même sens que le rapport de la silice aux bases, avec maximum pour la fraction argileuse. La disparition des éléments basiques entraîne donc l'acidification de tels sols et notamment de leurs éléments les plus fins.

On ne trouve dans ces limons ni sulfates, ni soufre combiné en quantité dosable, malgré la fréquence des éléments pyriteux dans les dépôts tertiaires dont ils proviennent. Pas de sels alcalins contrairement au loess. La proportion de P^2O^5 total correspond aux sols les plus pauvres (0,4 à 0,7 pour 1000). Enfin, nos échantillons, traités par la soude étendue dans les conditions indiquées par Th. Schlœsing [1], ont donné une quantité d'alumine de 0,31 à 0,48 pour 100, avec une proportion de silice variant de 0,40 à 0,55. On peut donc conclure à l'absence d'alumine libre et de phénomènes de latérisation. Dans l'ensemble de nos formations sédimentaires, ces limons apparaissent comme ayant subi au maximum les phénomènes de dégradation et de lixivation dus à l'action de l'eau.

BOTANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur les Légumineuses de la tribu des Téphrosiées cultivées dans les pays tropicaux pour capturer le poisson : leurs usages et leur distribution géographique.* Note de M. **Aug. Chevalier**, présentée par M. Henri Lecomte.

Dans la plupart des régions tropicales du globe, les indigènes utilisent, de temps immémorial, des produits végétaux d'origine botanique très variée pour narcotiser les poissons dans les rivières et les capturer plus facilement. La Ménispermacée, connue sous le nom de Coque du Levant (*Anamirta paniculata* Colebr.) de l'Inde et de Ceylan, est la plante la plus employée pour cet usage, mais il en existe un grand nombre d'autres se rapportant aux familles les plus diverses. Parmi ces plantes, celles qui appartiennent à la tribu des Téphrosiées de la famille des Légumineuses-Papilionacées, méritent une mention spéciale, parce que pour plusieurs espèces de ce groupe, rattachées les unes au genre *Tephrosia*, les autres au genre *Mundulea*, l'homme ne se contente pas de recueillir les plantes sau-

---

[1] *Comptes rendus*, **132**, 1901, p. 1203.

vages, mais il les cultive ou les a cultivées autrefois sur des aires très étendues.

L'espèce la plus anciennement connue est le *Tephrosia purpurea* (L.) Pers., aujourd'hui répandue dans tous les pays tropicaux du globe comme mauvaise herbe et jusque dans les îles de l'Océanie les plus éloignées des continents et dont une variété *piscatoria* (Pers.) est parfois employée par les pêcheurs.

A Madagascar, plusieurs Téphrosiées sauvages (*Tephrosia monantha* Baker et trois espèces de *Mundulea*), connues sous le nom de *Fanamo*, sont employées pour la pêche.

Le genre *Mundulea*, qui comprend une quinzaine d'espèces, est spécial à la grande île, mais l'aire d'une de ces espèces, le *M. sericea* (Willd.) comb. nov. (= *Cytisus sericeus* Willd., 1800 = *Tephrosia sericea* DC. = *Robinia suberosa* Roxb. 1814 = *T. suberosa* DC. = *T. icthnica* Bert.) a pris une extension considérable par suite de la culture dont il a été l'objet depuis un temps immémorial. On le rencontre aujourd'hui spontané sur la côte ouest de Madagascar, puis cultivé et naturalisé dans les vallées de la Péninsule du Bengale, ainsi qu'à Ceylan, dans plusieurs îles de l'Insulinde (Madura, etc.), dans toute l'Afrique orientale, ainsi qu'au Natal et dans l'Angola. Il existe aussi à l'état cultivé au Darfour et dans la Nigéria du Nord, mais nous ne l'avons pas rencontré en Afrique centrale. Au Soudan nigérien, le *Mundulea* est souvent cultivé par les Bambaras, Mossis, Sénoufos, et surtout par les Somonos, pêcheurs des bords du Niger.

On l'ensemence en terre profonde par plants isolés, espacés de $1^m,50$ à 3^m. Un sujet peut durer 2 ou 3 ans; il mesure habituellement $1^m,50$ à 3^m, cependant nous en avons vu qui pouvaient s'élever à 5^m ou 6^m. La feuille seule est utilisée. La cueillette des rameaux feuillés se fait en mars-mai, au moment des basses eaux. On pilonne les feuilles encore fraîches dans un mortier à mil; sitôt écrasées elles sont mises dans des sacs et jetées dans les biefs réputés poissonneux. Plusieurs indigènes répandent dans l'eau en la délayant la matière végétale pendant que d'autres rabattent vers le bief le poisson à l'aide de pirogues, de perches et de filets. Lorsque les poissons arrivent dans la partie où flottent des débris de *Mundulea*, ils sont intoxiqués et viennent à la surface de l'eau : on n'a plus qu'à les recueillir.

Le *Mundulea* est remplacé dans nos colonies forestières : Basse-Guinée, Côte d'Ivoire, Dahomey, Gabon, Moyen-Chari, Oubangui par le *Tephrosia Vogelii* Hook. f. qui n'existe également qu'à l'état cultivé autour des villages et est employé aux mêmes usages que le *Mundulea*. Welwitsch dit l'avoir trouvé cultivé et spontané dans l'Angola, mais nous nous demandons s'il n'y

est pas plutôt naturalisé et s'il ne serait pas originaire d'Amérique, car il a de grandes affinités avec le *T. Singapou.*

Le *T. Vogelii* est une plante vivace de 2m à 3m de haut, cultivée pour la pêche par presque toutes les peuplades forêstières de l'Afrique tropicale depuis le Mozambique jusqu'au Gabon. D'après l'Herbier du Muséum, il n'existerait ni à Madagascar ni aux Comores où on l'a signalé par confusion avec d'autres espèces, mais certaines stations expérimentales de Malaisie et des Antilles ont commencé à le cultiver comme engrais vert. On sait que M. Harriot [1] a isolé, des feuilles de *T. Vogelii*, un corps cristallisé, la téphrosine, qui agit à très faible dose pour tuer les poissons; enfin tout récemment Tattersfied, Ginningham et Morris ont montré que ce corps pouvait également être employé pour la destruction des insectes nuisibles.

En Amérique tropicale, les Indiens ont cultivé pour la pêche et comme insecticide un *Tephrosia* aujourd'hui encore subspontané dans le nord du Brésil, dans les Guyanes, au Pérou, à Costa-Rica, etc. Cette espèce, d'après les recherches que nous avons effectuées dans l'Herbier du Muséum, doit être appelée *Tephrosia Singapou* (Buchoz) comb. nov. et sa synonymie est la suivante :

Galega Singapou Buchoz (1774-1778) = *Galega cinerea* Aublet, 1775 (non L.) = *G. sericea* Lamk., 1786 (non *T. sericea* Baker) = *G. toxicaria* Sw. 1788 = *T. toxicaria* Pers., 1808 = *T. emarginata* H. B. K. = *Cracca toxicaria* O. Kuntze.

Ce *Tephrosia* était connu des Caraïbes sous les noms de *Onabouboué* (Surian) et de *Sinapou* (Aublet), et sa culture devait être très répandue à l'époque précolombienne. Il était encore commun aux Antilles au moment des voyages du P. Ch. Plumier (1689-1697), ainsi qu'en témoigne son Manuscrit sur la flore d'Amérique conservé au Muséum. Vers 1780, il était déjà devenu très rare à la Martinique d'après l'étiquette accompagnant le spécimen décrit par Lamarck sous le nom de *Galega sericea* (1786). Aucune des listes de plantes des Antilles publiées depuis un siècle n'en fait plus mention et il n'est guère douteux qu'il a disparu de ces îles peu de temps après l'extinction des Caraïbes. Le *T. Singapou* n'a point été apporté d'Afrique par les nègres au moment de la traite comme le supposait Tussac; E. Palmer l'a en effet découvert en 1886 à l'état spontané dans le creux des canons du Rio-Blanco (Mexique) en compagnie de deux espèces affines le *T. talpa* Wats. et le *T. affinis* Wats.

Il apparaît ainsi que des peuples, vivant très éloignés les uns des autres,

---

[1] *Comptes rendus*, 144, 1907, p. 498.

sur des continents différents, et sans rapports sans doute les uns avec les autres, ont domestiqué, puis cultivé et répandu des Téphrosiées plus ou moins proches les unes des autres et ayant en commun la propriété de tuer le poisson.

La culture de ces plantes est aujourd'hui en grande partie abandonnée par les pêcheurs indigènes des différentes contrées, mais il semble qu'elles sont appelées à jouer, dans l'avenir, un rôle intéressant dans l'économie rurale des pays tropicaux. Les Téphrosiées dont il a été question constituent en effet des cultures améliorantes de premier ordre, grâce à l'abondance sur leurs racines de tuberculoïdes à bactéries. Elles pourront aussi devenir la source de produits insecticides recherchés par l'agriculture tropicale.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'action des acides minéraux et organiques combinée à celle du sodium métallique sur le rougissement de quelques flavones*. Note [1] de M. **St. Jonesco**, présentée par M. M. Molliard.

Nous avons montré dans une précédente Note [2] l'action combinée du sodium métallique et de l'acide chlorhydrique sur le rougissement d'un flavone extrait de feuilles rouges de *Prunus Pissardi*. Examinons maintenant l'action de divers autres acides minéraux ou organiques combinée à celle du sodium, sur le même flavone et sur la quercétine chimiquement pure. Les expériences ont été faites de la même façon que pour le travail résumé dans la Note précédente. Après l'action du sodium sur les pigments jaunes, nous avons traité ceux-ci par l'acide sulfurique, l'acide azotique et l'acide acétique concentré. Les résultats ont été les suivants :

Avec l'acide sulfurique le pigment prend une coloration rouge plus intense et plus persistante que celle obtenue avec de l'acide chlorhydrique. Des résultats tout autres ont été obtenus avec l'acide azotique et l'acide acétique. L'acide azotique colore aussi le pigment réduit par le sodium métallique, mais la coloration obtenue est très passagère; la couleur rouge commence immédiatement à pâlir et finit par être remplacée par une jaune. Avec l'acide acétique, la couleur que le pigment prend est d'un rouge pâle et disparaît tout de suite; elle ne persiste pas une minute.

Il résulte de tous ces essais que les deux flavones sur lesquels on a expé-

---

(1) Séance du 11 mai 1925.

(2) St. Jonesco, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1361.

rimenté, ne se transforment jamais en pigments rouges sous l'influence de l'hydrogène naissant; c'est seulement le sodium métallique qui modifie le pigment de façon à le rendre susceptible de se colorer ultérieurement en rouge, sous l'influence des acides chlorhydrique et sulfurique. Faisons remarquer, d'autre part, que l'hydrogène naissant, d'après les réactions formulées par les auteurs partisans de la formation des anthocyanes par réduction, ne transforme la quercétine qu'en pseudo-base incolore comme l'indique la formule suivante :

Quercétine $+ H^2 \rightarrow$ Pseudo-base incolore $+ HCl \rightarrow$ Pigment rouge $+ H^2O$.

Quercétine. Pseudo-base incolore. Pigment rouge (Chlorure de cyanidine).

C'est après cette transformation seulement, quand l'hydrogène naissant cesse d'agir, que la pseudo-base se transforme en pigment rouge sous l'action de l'acide. Par conséquent, en suivant rigoureusement les réactions indiquées par les auteurs en question, il est impossible d'admettre le rougissement du flavone par l'hydrogène naissant, dont l'action reste limitée à la transformation du pigment en pseudobase.

Voyons maintenant si le pigment obtenu par cette voie est ou non une anthocyane. Si l'on fait d'abord agir, sur la solution rouge fraîchement préparée, l'ammoniaque, la potasse, la soude, l'eau de baryte, le carbonate de sodium, elle présente alors toutes les réactions de la quercétine et non pas celles des anthocyanes. Avec l'acétate de sodium le pigment rouge obtenu par l'action de l'acide et du sodium se décolore complètement, tandis que les anthocyanes virent au violet avec ce réactif. Si l'on chauffe la solution rouge décolorée au contact de l'air et passée dans l'alcool amylique avec de l'acide chlorhydrique à 17 pour 100, elle n'acquiert plus jamais la coloration rouge initiale. Or les pseudo-bases d'anthocyanidines traitées de la même manière reprennent la coloration rouge primitive.

Enfin nous avons séparé et purifié le pigment rouge artificiel. On évapore la solution alcoolique et une masse amorphe se dépose. On reprend cette masse plusieurs fois par l'alcool éthylique et enfin par l'alcool méthylique. Le pigment qui se dépose, par l'évaporation de l'alcool, se présente sous

forme d'une masse amorphe brune, très brillante. La substance est insipide et insoluble dans l'eau, dans les acides dilués; très soluble dans les acides dilués, dans l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, l'acétone, l'éther sulfurique.

Par ses propriétés de solubilité dans l'éther, ce corps diffère complètement des anthocyanes, dont les propriétés d'insolubilité dans ce dissolvant sont connues.

Dans une solution alcoolique concentrée le pigment prend une coloration brun foncé sans présenter la moindre nuance de rouge. Si l'on traite le pigment dans une solution alcoolique avec les réactifs cités ci-dessus, il ne présente plus aucune réaction; les réactifs sont sans effet sur le pigment réduit. Traité par des acides, le pigment ne change pas de couleur, caractère tout à fait contraire à ceux des anthocyanes. Ensuite, traité par le perchlorure de fer, par l'azotate d'argent ammoniacal, par l'acétate de plomb, par l'eau de baryte, ce pigment ne donne plus les réactions caractéristiques ni des anthocyanes, ni des flavones initiaux. Enfin, nous pouvons compléter la nature non anthocyanique de ce pigment par les dernières recherches de Willstätter et Mallison (1), d'où il résulte que le corps rouge obtenu par la réduction de la quercétine présente les caractères des anthocyanes seulement en ce qui concerne sa coloration et en diffère totalement par ses réactions chimiques. C'est bien aussi le cas du pigment rouge obtenu par nous.

Il ressort de nos recherches : 1° que l'hydrogène naissant ne réduit pas les flavones en pigment rouge; 2° que le sodium métallique seul est l'agent de la modification des chromogènes flavoniques; 3° que le rougissement est dû à l'action des acides minéraux (HCl et SO^4H^2) sur le flavone modifié par le sodium; et 4° que le produit rouge ainsi obtenu n'est pas une anthocyane.

---

(1) WILLSTÄTTER et MALLISON, *Ann. Chem.*, 408, 1915, p. 15.

ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la sensation de l'intensité des sons d'après la théorie ionique de l'excitation.* Note [1] de M. **P. Lasareff**, présentée par M. d'Arsonval.

La théorie classique de Helmholtz [2] montre que les sensations auditives se produisent quand les vibrations des fibres de Corti sont suffisamment intenses et produisent l'excitation des nerfs.

Mes recherches [3] ont démontré qu'il faut admettre, dans les cellules disposées sur des fibres de Corti, l'existence de substances qui réagissent sous l'influence des vibrations des fibres, et qui produisent, pendant cette réaction, des ions excitateurs des nerfs acoustiques. D'après cette théorie, la sensation de l'intensité des sons dépend de l'amplitude des vibrations des fibres de Corti. Nous savons cependant que les nerfs ne peuvent pas avoir des excitations de différents degrés; ou le nerf n'est pas excité, ou il reçoit une excitation maxima indépendante de l'intensité de l'agent excitant (loi du tout ou rien). D'après cette propriété des nerfs, nous ne devons avoir qu'une seule sensation de l'intensité du son; les variations de cette intensité ne peuvent pas être expliquées.

Pour pouvoir résoudre cette contradiction, nous admettons qu'il y a des cellules de différentes sensibilités, disposées sur une même fibre de Corti, et qu'il existe une série de fibres ayant une même fréquence de vibrations. D'après ces hypothèses, la réaction dans les cellules n'existe pas pour des sons très faibles; les sons de plus en plus intenses produisent une réaction dans des cellules de plus en plus nombreuses, et le nombre des cellules excitées nous donne une sensation de l'intensité.

Si les sons agissants sont très intenses, la réaction se produit dans les cellules disposées sur les fibres qui ont un nombre de vibrations moindre que celui du son agissant. Les sons très intenses doivent donc être ressentis comme des sons plus graves. D'après ce que nous avons dit, le chan-

---

(1) Séance du 20 avril 1924.

(2) H. v. Helmholtz, *Die Lehre von den Tonempfindungen*, p. 194-250 (Braunschweig, 1913).

(3) P. Lasareff, *Recherches sur la théorie ionique de l'excitation*, p. 141 (Moscou, 1918). — P. Lasareff, *Ionentheorie der Reizung*, p. 38 (Berne et Leipzig).

gement de la sensibilité de l'organe de l'ouïe, nommé adaptation (¹), doit dépendre du nombre de cellules dans lesquelles les substances sensibles sont restituées. La restitution progressive des substances tonosensibles ne se produit pas, après la destruction, simultanément dans toutes les cellules de l'organe de Corti, mais cette restitution a lieu dans l'une ou dans l'autre cellule d'après les lois de probabilité, et la sensibilité dépend du nombre de cellules restituées. L'équation de la variation de sensibilité que j'ai donnée (²), doit donc avoir une valeur statique et ne s'applique pas à chaque cellule isolée.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Principe d'une méthode de dosage des variations de l'acide carbonique dissous.* Note de M. R. LEGENDRE, présentée par M. L.-F. Henneguy.

Depuis que, chez les êtres vivant dans l'air, Lavoisier a mesuré les échanges chimiques de la respiration, puis Senebier et de Saussure ceux de la photosynthèse, les physiologistes cherchent des méthodes permettant les mêmes déterminations chez les êtres aquatiques. La difficulté à laquelle ils se sont constamment heurtés et qui les a empêchés d'aboutir provient de l'existence, dans tous les milieux biologiques liquides, de bicarbonates alcalins présentant une sensible tension de dissociation.

Aussi, dispose-t-on d'un très grand nombre de données numériques expérimentales sur l'excrétion de CO^2 par l'homme et les vertébrés supérieurs, dont on a su tirer d'importantes déductions pour le métabolisme chimique et énergétique; on commence à étudier de même les invertébrés terrestres. On connaît bien également les échanges gazeux dus à la respiration et à l'activité chlorophyllienne des plantes aériennes. Mais on n'a encore aucune donnée précise sur les échanges d'acide carbonique entre les êtres vivants aquatiques et leur milieu, et les quelques dosages effectués jusqu'ici, d'ailleurs des plus discordants, doivent, de l'aveu même de leurs auteurs, n'être considérés qu'avec les plus expresses réserves.

C'est ce qui m'incite à rappeler les méthodes déjà décrites, à montrer leur

(¹) Voir des recherches de mon laboratoire dans *Bulletin de l'Institut de physique et de biophysique de Moscou* (en russe), 1919-1922, 1, p. 1, 18, 117, 152, et P. LASAREFF, *loc. cit.*

(²) P. LASAREFF, *Recherches*, p. 142. — *Ibid.*, *Pflügers Archiv*, 191, 1921, p. 1.

insuffisance et indiquer la voie dans laquelle, à mon avis, se trouve la solution de ce problème [1].

L'extraction des gaz dissous par ébullition, employée par Humbolt et Provensal (1809), Frémy (1839), Morren (1843), etc.; celle par le vide associé au chauffage, pratiquée par Gréhant (1870), Jolyet et Regnard (1877), Bohn (1901), etc., si elles permettent un dosage exact de l'oxygène dissous, sont tout à fait insuffisantes pour CO^2, les bicarbonates du liquide se dissociant en fonction du P_H à mesure que la tension de CO^2 diminue dans l'atmosphère située au-dessus.

L'acidification par un acide fort, suivie d'une extraction à la pompe, préconisée par Winkler (1903), Warburg (1909) et récemment par Van Slyke, donne la totalité de l'acide carbonique, libre et combiné; comme la partie libre est, dans les milieux biologiques, très petite par rapport à celle combinée, la méthode manque de sensibilité.

Plusieurs, Jolyet et Regnard (1877), Gréhant (1886), Zuntz (1901), Bounhiol (1905), Pütter (1908), ont recueilli et dosé CO^2 à la sortie d'un courant d'air traversant le liquide. Ces mesures ne seraient valables qu'en un milieu constant, ayant notamment un P_H et une concentration en carbonates invariables.

Les méthodes uniquement ionimétriques ne sont pas mieux utilisables que celles exclusivement titrimétriques. Bohn (1901), Loeb et Osterhout (1906), Haas (1916) et surtout Osterhout, Haas et Parker, depuis 1918, ont essayé d'estimer les variations de la teneur en acide carbonique d'une eau par le virage de teinte d'un indicateur qu'on y ajoute. Mais le P_H d'un milieu est d'autant plus stable, il nécessite pour changer des quantités de CO^2 d'autant plus grandes qu'il est plus riche en bicarbonates et plus acide; or, les liquides biologiques, l'eau de mer, beaucoup d'eaux douces sont chargés de bicarbonates; aux P_H, compris entre 6 et 8, qu'on rencontre dans la nature, ils exigent pour la moindre variation de concentration en ions H une forte différence de concentration en acide carbonique. La sensibilité des méthodes ionimétriques est donc insuffisante.

La teneur en acide carbonique d'une solution aqueuse dépend de trois facteurs : le P_H, la tension du gaz dissous, la concentration en bicarbonates. Le métabolisme des êtres vivants pouvant agir sur chacun d'eux, il faut en

---

(1) R. Legendre, *La concentration en ions hydrogène* (P_H) *de l'eau de mer; sa mesure; son importance océanographique, géologique, biologique*. Paris, Presses Universitaires de France, 1925.

déterminer au moins deux, et de préférence trois, pour s'assurer des résultats valables.

Seule jusqu'ici, la mesure de la réserve alcaline, ou, comme on l'appelait autrefois, de l'alcalinité, tient compte en partie de cette nécessité. On sait qu'elle consiste à déterminer la quantité d'acide qu'il faut verser dans un certain volume de la solution pour provoquer le virage d'un indicateur qu'on y a préalablement ajouté; c'est donc une méthode à la fois titrimétrique et ionimétrique. Elle est plus sensible que la mesure de l'acide carbonique total, mais elle présente une incertitude d'autant plus grande que l'indicateur vire dans une zone plus acide et, de plus, ses résultats peuvent être faussés par l'excrétion d'acides autres que CO^2 et la fixation de carbonates par les êtres vivants en expérience.

Un procédé inverse qui consisterait à mesurer la quantité d'alcali nécessaire pour amener la solution à un P_H plus élevé (qu'on pourrait fixer aux environs de 9, point où les bicarbonates seuls restent dans la solution) serait beaucoup plus sensible, sans toutefois révéler les causes d'erreurs biologiques qui viennent d'être signalées.

D'une manière générale, on peut faire barboter dans le liquide un courant d'air privé de CO^2, recueillir et titrer l'acide carbonique dégagé et entraîné, déterminer le P_H du liquide ainsi traité pour contrôler sa stabilité en ions non volatils. Deux mesures faites simultanément sur deux eaux, primitivement identiques et dans l'une desquelles un être vivant a séjourné un certain temps, permettent de connaître avec une grande précision et une grande finesse les échanges d'acide carbonique de cet être avec son milieu.

Ces dernières méthodes sont applicables, avec de légères adaptations, à tous les liquides biologiques internes tels que le sang, l'urine, etc., et aux milieux aquatiques externes : eaux douces et eau de mer.

On trouvera dans un autre Recueil les détails de la technique que je viens de fixer pour l'eau de mer.

BIOPHYSIQUE. — *Cholestérine et hémolyse*. Note [1] de M. **A.-H. Roffo**, présentée par M. Perrin.

Mes recherches sur les hémolysines naturelles et la variation de leur taux avec l'âge de l'animal m'ont conduit à doser la cholestérine et l'ensemble des autres lipoïdes dans le sérum d'animaux (rats) de différents âges.

---

[1] Séance du 4 mai 1925.

Voici les résultats de ces dosages :

Age.	Poids de l'animal.	Cholestérine pour 1000.	Lipoïdes pour 1000.
2 mois à 3 mois.........	61	0,375	3,46
2 » à 3 »	80	0,370	3,61
3 » à 3 » et demi..	87	0,553	2,95
3 » à 3 » » ..	90	0,549	3
3 » à 3 » » ..	97	0,605	3,01
4 »	106	0,615	3,12
4 »	136	0,780	3,93
4 » à 5 mois.........	145	0,721	3,93
4 » à 5 »	154	0,793	4
4 » à 5 »	160	0,799	4,12
4 » à 5 »	161	0,561	4,86
4 » à 5 »	167	0,731	6,04
4 » à 5 »	169	0,495	4,42
4 » à 5 »	180	0,645	4,17
4 » à 5 »	186	0,723	3,93
5 »	200	0,701	3,98

Le sang était prélevé sur des animaux à jeun et soumis à un même régime. Alors que les lipoïdes se maintiennent à un niveau à peu près égal à 4^g pour 1000, on voit croître nettement en moyenne le pourcentage de cholestérine avec l'âge de l'animal, comme croît le pouvoir hémolytique du sérum vis-à-vis d'hématies déterminées.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par A. Mayer et G. Schæffer (¹) qui montrèrent que l'hémolyse dépend de deux facteurs : la résistance de l'hématie variable suivant le taux d'acides gras non volatils qu'elle contient et la teneur du sérum en cholestérine.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Analyse électrocapillaire des colloïdes colorants.* Note (²) de M. W. **Kopaczewski**, présentée par M. d'Arsonval.

Étant donnée l'importance que les phénomènes électrocapillaires acquièrent de plus en plus en biologie et notamment dans le phénomène de la perméabilité des membranes, nous avons repris cette étude.

Elle concerne une centaine de colloïdes pour la plupart matières colo-

---

(¹) *Comptes rendus*, 155, 1922, p. 728.

(²) Séance du 20 avril 1925.

rantes naturelles ou de synthèse, dont les propriétés électrocapillaires ont été comparées avec celles des matières colorantes en état de dispersion moléculaire.

Pour nous mettre à l'abri de causes d'erreurs, nous avons fait toutes nos expériences avec des colloïdes préalablement dialysés. Après la dialyse, nous avons fixé par nos méthodes habituelles ([1]) leurs propriétés physiques : conductivité électrique, tension superficielle, viscosité; seuls les colloïdes ayant des propriétés assez rapprochées, avant tout en ce qui concerne leur tension superficielle, peuvent être comparés au point de vue de leur comportement électrocapillaire.

Après avoir établi la charge électrique des colloïdes expérimentés, nous avons entrepris des expériences sur la capillarisation de ces colloïdes.

Des bandelettes de papier-filtre ($1^{cm} \times 25^{cm}$), découpées dans la même feuille, ont été plongées dans des cristallisoirs, remplis des hydrosols; chaque expérience a duré 24 heures.

Tous les colloïdes étaient en concentration de 0,1 pour 100; leur viscosité était celle de H^2O, ainsi que leur tension superficielle; leur résistance électrique oscillait entre 10000 et 35000 ohms (H^2O = 6000 ohms).

Dans ces conditions d'expérimentation nous avons observé les faits suivants :

1° L'ascension des *électrolytes* dans des bandelettes de papier-filtre n'est pas conditionnée par leur charge électrique : les colorants électropositifs accusent parfois un degré aussi accentué de l'ascension que les colorants négatifs (coccéine, fuchsine acide, bleu de méthylène, trypoflavine, orangé rougeâtre, etc.) et *vice versa* (auramine, fuchsine basique, etc.).

2° La tension superficielle faible favorise la montée des colloïdes et des électrolytes (vert brillant, hémoglobine, etc.).

3° Les *colloïdes électronégatifs* accusent une ascension identique à celle de l'eau distillée; la zone supérieure est presque toujours plus fortement colorée.

4° Les *colloïdes positifs* présentent une montée insignifiante, s'élevant à peine très légèrement au-dessus du niveau de la ligne d'émergence du vase; cette ligne d'émergence est habituellement plus colorée, par suite de la coagulation de la matière colorante; la zone supérieure, au lieu d'une

---

([1]) W. Kopaczewski, *Pratique des colloïdes*, Paris, 1923 (Vigot, éditeur).

concentration plus forte, comme dans le cas des colloïdes négatifs, est de plus en plus dégradée.

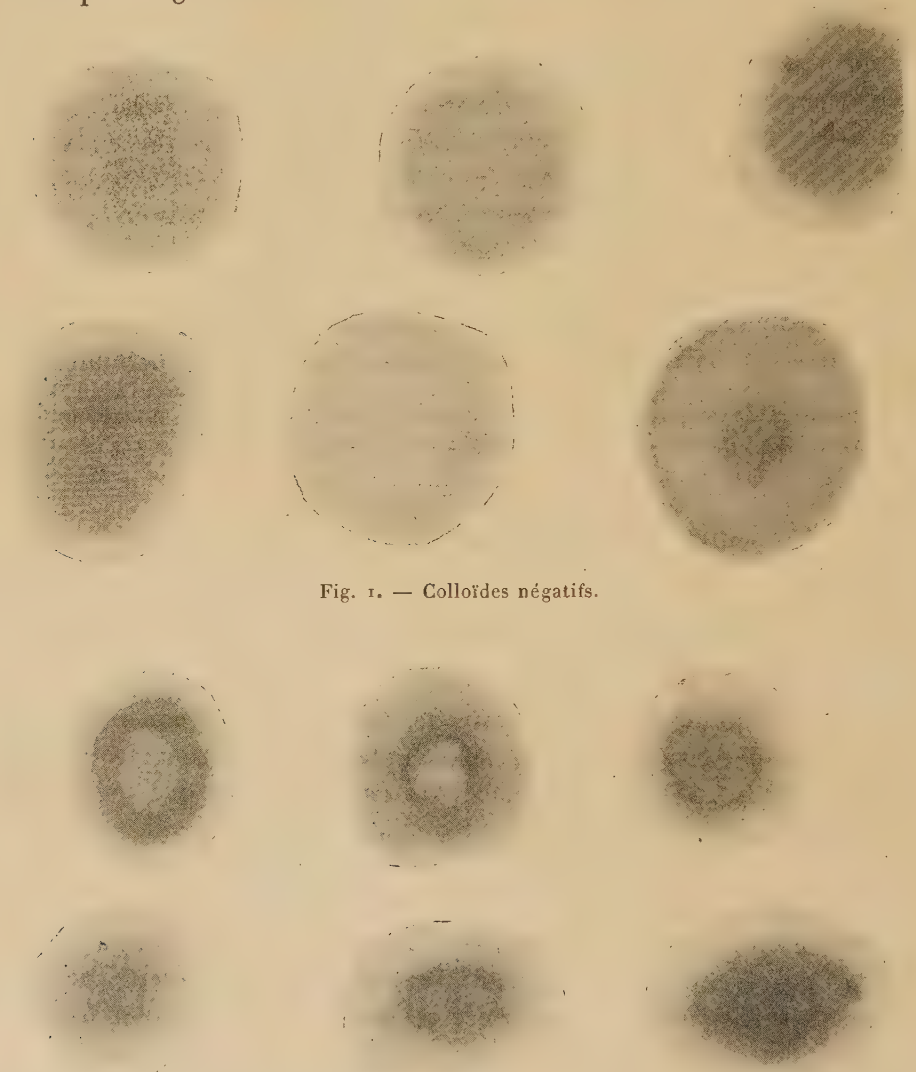


Fig. 1. — Colloïdes négatifs.

Fig. 2. — Colloïdes amphotères.

5° Les *colloïdes amphotères* ne présentent aucune régularité dans leur degré d'ascension électrocapillaire; par contre, on constate pendant cette ascension la formation de zones de virage, comme si elle s'accompagnait de

la production des ions H^+ et OH^- libres. Cette constatation n'a pas été obtenue avec quelques indicateurs non colloïdaux.

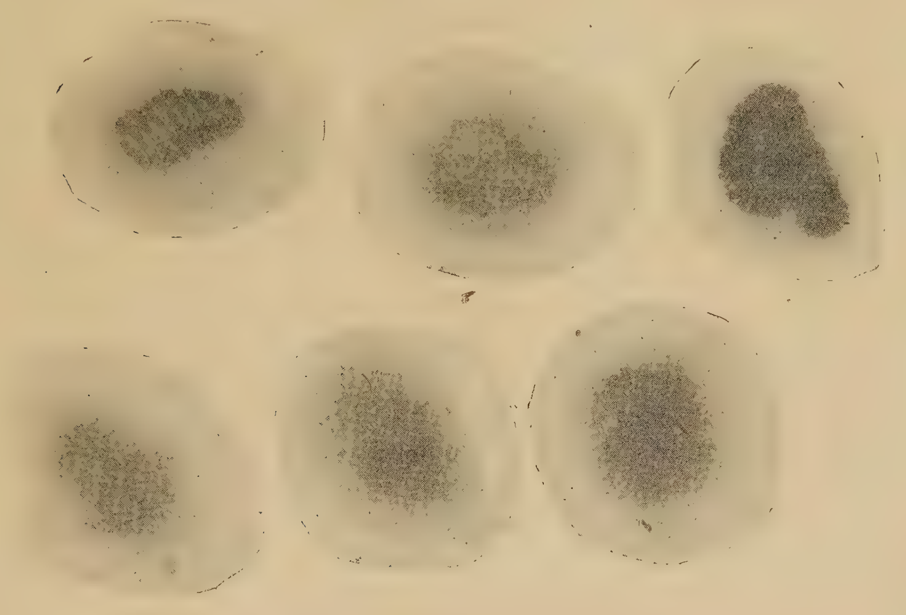


Fig. 3. — Colloïdes positifs.

Ce fait a été vérifié sur presque tous les indicateurs. Il ne s'observe pas si le papier-filtre était préalablement mouillé avec de l'eau distillée. Il mérite une attention toute particulière et une étude approfondie. Les premières recherches que nous avons entreprises sur cette question semblent indiquer que la pénétration de l'eau dans les gels s'accompagne de la production de l'énergie électrique. Nous poursuivons ces études.

Les faits déjà établis permettent d'instituer une méthode ultra-rapide et sensible d'analyse qualitative des matières colorantes colloïdales : il suffit de poser une goutte d'une matière colorante colloïdale sur une feuille de papier-filtre et, selon l'image observée, on peut fixer si l'on se trouve en présence d'un colloïde négatif, positif ou amphotère (voir les figures). La seule cause d'erreur, rare du reste, semble être une tension superficielle faible du colloïde colorant.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les divers complexes caséinate de chaux + phosphate de chaux et leur façon de se comporter vis-à-vis de la présure.* Note de M. **Ch. Porcher**, présentée par M. L. Lindet.

La caséine existe dans le lait sous la forme d'un composé calcique uni colloïdalement à des phosphates de chaux insolubles, mélange de phosphate bicalcique et de phosphate tricalcique en quantités égales. C'est à cet ensemble, appelé phosphocaséinate de chaux par L. Lindet et L. Ammann, que nous donnons le nom de *complexe caséinate de chaux + phosphate de chaux*. S'agit-il d'un composé défini, en ce sens que l'on trouvera toujours la même quantité de phosphates de chaux en face de la même quantité de caséinate de chaux? Ou bien avons-nous affaire à l'union de deux colloïdes salins, l'un stable : le caséinate de chaux, retenant par absorption l'autre : le phosphate de chaux, qui est instable quand il est isolé, et en assurant la stabilisation.

A l'appui de cette dernière hypothèse, on conçoit qu'il devienne possible de faire des complexes de compositions variables ayant, pour une même quantité de caséinate de chaux, des charges croissantes en phosphate de chaux, poussées jusqu'à ce qu'on peut appeler la *saturation*, au delà de laquelle le caséinate de chaux ne serait plus à même de stabiliser un apport supplémentaire de phosphate de chaux.

Si l'on salifie de la caséine très pure par des quantités croissantes de chaux, on obtient des caséinates dont la réaction déterminée au potentiomètre dépend évidemment de la quantité de chaux employée. Depuis 1,33 pour 100 de chaux par rapport à la caséine, jusqu'à 2,40 pour 100 environ, le P_H va de 5,10 jusqu'à 7; avec un taux de chaux de 2,50 pour 100 ($P_H = 7,40$), la liqueur est neutre à la phtaléine du phénol. Au delà, depuis 2,50 pour 100 de chaux jusqu'à 6,66 pour 100, proportion limite que nous avons utilisée dans nos expériences, bien entendu l'alcalinité s'accroît tant à la phtaléine qu'au potentiomètre.

Les caséinates acides ($P_H < 7$) ne coagulent pas par la présure; pas davantage les caséinates alcalins ($P_H > 7$), par la trypsine. C'est là du reste un fait bien connu et qui nous laisse tout de suite supposer que, dans la coagulation par la présure, tant du lait que du *complexe* artificiellement préparé, si la caséine, ou mieux le caséinate de chaux est un élément *nécessaire*, celui d'ailleurs auquel on attribuait jusqu'ici le rôle exclusif dans la formation du caillé, ce n'est pas un élément *suffisant*.

Pour obtenir la coagulation du caséinate de chaux par la présure, il faut le charger d'un sel insoluble susceptible de prendre l'aspect colloïdal et de former avec le caséinate un ensemble stable.

La classique expérience de Hammarsten réalise cette charge au moyen du phosphate de chaux, mais à l'acide phosphorique on peut substituer d'autres acides polybasiques dont les sels alcalino-terreux sont susceptibles d'affecter l'état colloïdal. C'est le cas de l'acide arsénique, ce qui n'est pas fait pour nous surprendre, étant donné son voisinage chimique immédiat avec l'acide phosphorique; mais c'est également le cas de l'acide silicique, de l'acide carbonique et d'autres acides sur lesquels nous avons travaillé.

Nous ferons en outre remarquer que le calcium peut être remplacé par le strontium, le baryum ou le magnésium. Il apparaît donc de suite qu'il est possible de réaliser un nombre assez grand de complexes variés qui réagiraient tous de la même manière vis-à-vis des diastases protéolytiques. Quand leur réaction est acide ($P_H < 7$), ils coagulent par la présure. Si leur réaction est alcaline ($P_H > 7$), ils coagulent par la trypsine.

La neutralisation par l'acide phosphorique de l'excès de chaux uni à la caséine, telle que l'ont réalisée Hammarsten, puis Lindet et L. Ammann, peut s'effectuer dans les conditions les plus diverses. On fera varier soit la quantité de chaux unie à la caséine, soit celle de l'acide phosphorique destinée à neutraliser une partie de la base. On aura ainsi la possibilité de préparer des complexes qui, pour une même quantité de caséine, auront des charges différentes en phosphate de chaux, et de voir dans quelle mesure la coagulation par la présure est conditionnée par le taux de ce dernier.

Si nous faisons varier, pour un même caséinate, l'addition d'acide phosphorique, nous constatons que la rapidité de coagulation et la fermeté du caillé croissent avec la quantité de phosphate de chaux du complexe; mais nous ne devons pas oublier de noter que l'acidité de ce dernier varie dans le même sens que la quantité d'acide phosphorique ajoutée, et comme nous savons que l'acidité joue un rôle considérable dans la coagulation par la présure, il importe donc d'éliminer l'influence de ce facteur. Nous préparerons alors des complexes de même taux en caséine, *ayant le même* P_H, mais dont les charges en phosphate de chaux seront différentes; il est évident que plus le caséinate originel est riche en chaux, plus il est possible d'y ajouter de l'acide phosphorique pour arriver à une même acidité actuelle de l'ensemble.

Pour cela, nous prenons des caséinates dont la quantité de chaux va de

2,66 à 6,66 pour 100 et nous les additionnons d'acide phosphorique, en étant guidé par la précaution de les amener tous à la même acidité ($P_H = 6,50$). Pour un même volume de la liqueur et une même quantité de présure, à la température de 40°, nous avons eu les temps de prise suivants :

Complexe fait avec un caséinate à	2,66 % de chaux...	prise en	6′	bloc mou
»	»	3,33 » ...	»	3′14″	
»	»	4 » ...	»	2′40″	
»	»	5 » ...	»	2′10″	
»	»	6,66 » ...	»	0′45″	bloc ferme

Les caractéristiques objectives de la coagulation : rapidité de celle-ci et consistance du coagulum, sont donc sous l'étroite dépendance de la quantité de phosphate de chaux du complexe. Aussi y a-t-il lieu de penser que c'est ce dernier sel qui joue le rôle essentiel dans la formation du caillé. A notre avis, ce sont les micelles de phosphate de chaux qui entraînent celles du caséinate de chaux. Le rôle de la présure, grâce à une action digérante extrêmement faible, est de diminuer la viscosité du milieu, ce qui tend à rendre plus mobiles les micelles de phosphate calcique auxquelles sont unies celles du caséinate et à en faciliter la soudure.

Si un complexe ne renferme que très peu de phosphate de chaux, il ne coagulera pas par la présure; il faut, en effet, une quantité minima de micelles de phosphate calcique pour entraîner la masse pondéralement beaucoup plus lourde du caséinate. D'un autre côté, si la charge du complexe en phosphate alcalino-terreux est considérable, il n'est plus besoin de l'intervention de la présure; le seul chauffage à 40° de ce complexe qui, préparé à froid, était stable à la température ordinaire, suffit pour provoquer la formation d'un coagulum; c'est que l'on est arrivé à la saturation colloïdale du caséinate par le phosphate.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le rôle de la présure et son mode d'action dans la fabrication des fromages à pâte cuite* (*Gruyère et Emmenthal*). Note de **M. G. Guittonneau**, présentée par M. Lindet.

A la suite de leurs recherches méthodiques sur la flore microbienne du fromage d'Emmenthal, de Freudenreich et Orla Jensen [1] ont indiqué dès

(1) De Freudenreich et Orla Jensen, *Centralbl. f. Bakt.*, II Abt., 3, 1897, p. 553.

1897 une méthode rationnelle de fabrication des fromages à pâte cuite qui repose sur l'emploi combiné des extraits de présure commerciaux, pauvres en germes microbiens, et des cultures de ferments lactiques thermophiles, indispensables à la bonne marche du travail.

Cette méthode a souvent donné d'excellents résultats et, depuis quelques années déjà, son emploi s'est généralisé dans l'industrie de plusieurs régions (Danemark, Suède, Finlande, Amérique). Mais elle a, d'autre part, soulevé quelques critiques qui ont nui à sa diffusion dans d'autres pays. En France, en particulier, les fromagers n'ont pas cessé d'utiliser, pour le caillage, les *présures* dites *naturelles* (macérations de caillettes dans le lactosérum) qui apportent à la fois dans le lait : la diastase coagulante, le levain lactique et plusieurs autres éléments, organisés ou non, dont certains peuvent être nuisibles, pendant que d'autres sont indifférents, ou du moins nous semblent tels dans l'état actuel de nos connaissances.

Nos connaissances sur le mécanisme de l'action de la présure sont encore, en effet, fort imparfaites, et c'est ce mécanisme même qui doit être mis en cause chaque fois qu'on se trouve en présence de défauts des fromages en rapport avec les qualités physiques de leur pâte (lainure, éraillure, ouverture insuffisamment développée). Or ce sont justement des défauts de ce genre que l'emploi des présures commerciales a parfois semblé favoriser.

On peut penser, dès lors, que certains facteurs accessoires exercent, dans des sens divers, une influence de première importance au point de vue pratique, sur l'action si complexe de la présure qui, successivement, coagule la caséine, la fait se rétracter sur elle-même, la rend plastique, élastique, puis enfin quelque peu friable quand prend fin l'affinage.

Une meilleure connaissance de ces facteurs accessoires conduirait l'industrie des fromages à pâte cuite à d'importants progrès. Depuis plusieurs années, je me suis efforcé de préciser le rôle des mieux connus d'entre eux, au cours d'un grand nombre d'observations dont je rapporterai les premiers résultats dans la suite de cette Note.

En dehors de l'action de la chaleur, de laquelle on a tiré tout ce qu'elle peut donner, on n'a guère mis à profit en fromagerie, pour favoriser le travail de la présure, que l'influence de l'acidité. L'acidité facilite la coagulation de la caséine, la rétraction du caillé et son égouttage. Mais, dès qu'elle devient un peu forte, elle nuit à l'élasticité de ce caillé, et c'est là un inconvénient considérable quand il s'agit des fromages à pâte cuite.

On sait depuis longtemps, cependant, que les sels de chaux favorisent également l'action coagulante de la présure, et leur emploi, qui augmente

les rendements en fromagerie, a été fort heureusement préconisé par L. Lindet [1]. L'expérience m'a montré, d'autre part, l'excellent parti qu'on peut tirer du chlorure de calcium pour favoriser l'action de la présure sur certains laits d'un travail particulièrement difficile.

A l'Ecole nationale d'Industrie laitière de Poligny où je poursuis depuis un an des recherches techniques, on fabrique en général deux fromages par jour, l'un avec le lait de localité, l'autre avec celui du village voisin de Monay. Dans les conditions ordinaires de la fabrication, et quel que soit le mode d'emprésurage adopté, le lait de Monay se travaille facilement et celui de Poligny avec une extrême difficulté. J'aurai à préciser plus tard les causes profondes de cette différence; mais je dois dire dès maintenant que ces causes se manifestent par le fait fort précis que la présure agit beaucoup mieux sur le lait de Monay que sur celui de Poligny.

Le lait de Poligny se prêtait donc à une expérimentation intéressante que j'ai organisée en trois séries d'essais en Juin, Septembre et Décembre 1924.

Dans tous ces essais, j'ai employé, comme la logique l'indiquait, un même extrait de présure commerciale liquide et des levains purs de ferments lactiques ayant fait leurs preuves par ailleurs. Les résultats obtenus ont été les suivants :

1° En augmentant l'acidité du lait de $0^g,1$ d'acide lactique par litre, au moyen d'une addition de petit-lait fortement acidifié, stérilisé et filtré, on n'améliorerait que très imparfaitement les conditions du travail.

2° En augmentant la dose des levains lactiques de 2 pour 1000 jusqu'à 10 pour 1000, on n'arrivait pas non plus à des résultats satisfaisants et l'on obtenait, le plus souvent, des fromages lainés et peu ouverts.

3° L'addition au lait de la chaudière de $0^g,125$ à $0^g,250$ de chlorure de calcium par litre permettait d'arriver à un travail rapide du caillé et d'obtenir une belle ouverture, quelquefois même un peu trop développée.

4° En combinant l'acidification du lait avec son enrichissement en chlorure de calcium, on pouvait arriver à conduire le travail presque à sa guise.

---

(1) L. Lindet, *Comptes rendus*, 157, 1913, p. 381.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'origine de l'acide β-oxybutyrique obtenu par processus microbien.* Note de M. **Lemoigne**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Certains microbes, par autolyse, donnent de l'acide β-oxybutyrique ($CH^3 - CH.OH - CH^2 - COOH$) aux dépens d'une substance mère intracellulaire, peu diffusible (¹).

Je démontrerai dans cette Note que cette substance peut être isolée en nature et qu'elle se décompose, sous l'influence des alcalis, non en acide β-oxybutyrique, mais en son produit de déshydratation, l'acide α-crotonique ($CH^3 - CH = CH - COOH$).

I. L'acidification autolytique du bacille M s'effectue en l'absence d'oxygène et sans dégagement appréciable d'anhydride carbonique. Dans ces conditions, l'acide β-oxybutyrique ne peut provenir de la dégradation des lipides par le processus de la β-oxydation, ni de la dislocation directe des glucides. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer sa formation. L'une d'entre elles consiste à admettre l'existence d'un composé intracellulaire qui, par hydrolyse, donnerait de l'acide β-oxybutyrique.

Pour établir si un tel produit existe réellement dans les bacilles M, j'ai traité les corps microbiens non autolysés par de la soude normale, maintenue 20 minutes à l'ébullition. Après neutralisation par l'acide sulfurique, j'ai recherché, parmi les acides solubles formés, l'acide β-oxybutyrique. Je n'en ai jamais trouvé que des traces et je n'en trouvais même plus du tout si j'épuisais au préalable les microbes par de l'alcool bouillant. Par contre, dans tous les cas, j'ai obtenu des quantités importantes d'acide α-crotonique qu'il a été facile d'isoler, de purifier, de caractériser et de peser. On n'arrive pas ainsi à un dosage parfait de cet acide, la purification entraînant nécessairement des pertes.

Je donnerai néanmoins le résultat d'un essai. 300$^{cm^3}$ de dilution bactérienne qui, par autolyse auraient donné naissance à 1^g,4 d'acide β-oxybutyrique, fournissent, par saponification alcaline, 1^g,70 d'acide α-crotonique. Il faut noter que dans les conditions expérimentales dans lesquelles je me suis toujours placé, l'acide β-oxybutyrique qui se serait formé n'aurait pu être déshydraté et transformé en acide α-crotonique sous l'influence des réactifs employés.

(¹) *Annales de l'Institut Pasteur*, 39, 1925, p. 144.

Enfin une saponification effectuée dans les mêmes conditions mais avec des bacilles autolysés et épuisés par l'alcool bouillant, ne fournit plus que des traces d'acide α-crotonique.

Ces faits prouvent que les bacilles M non autolysés contiennent un corps qui disparaît par autolyse et qui donne, par saponification, suffisamment d'acide α-crotonique pour expliquer la formation d'acide β-oxybutyrique que j'ai étudiée. Cette substance peut donc être considérée comme la substance mère de cet acide. Ces mêmes essais nous apprennent qu'elle est insoluble dans l'alcool bouillant. J'ai recherché à l'isoler en nature.

II. J'ai déja signalé dans les bacilles M la présence d'un corps cristallisé qui, par saponification donne de l'acide α-crotonique [1]. Mais ce n'est pas ce corps qui permet d'expliquer les résultats que je viens de mentionner. En effet, cette substance cristallisée fournit toujours, par saponification, à côté de l'acide α-crotonique, de l'acide β-oxybutyrique. D'autre part elle est soluble dans l'alcool bouillant. Enfin, elle augmente au cours de l'autolyse au lieu de diminuer comme l'indique l'expérience suivante :

Les chiffres se rapportent à 100^{g} de bacilles secs.

Durée de l'autolyse (en jours).........	0	2	4	6
Substance cristallisée (en grammes)....	1,14	2,42	3,72	6,10

Il y a donc dans les bacilles M une autre substance pouvant, par saponification, donner de l'acide α-crotonique.

Pour chercher à l'isoler, j'ai traité les bacilles non autolysés et épuisés par l'alcool bouillant, par une série de réactifs. Je ne rapporterai que les résultats positifs que m'a permis d'obtenir le chloroforme.

La solution chloroformique évaporée laisse une pellicule très mince, translucide, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, à froid ou à l'ébullition. Ce produit est amorphe et son insolubilité dans l'éther et dans l'alcool bouillant permet de le purifier. Pulvérisé et mis en suspension dans une solution décinormale de soude que l'on porte à l'ébullition, il s'y dissout lentement. La solution obtenue ne précipite pas par acidification. Par l'éther on peut facilement en extraire les cristaux caractéristiques de l'acide α-crotonique.

Ce produit amorphe, soluble dans le chloroforme, apparaît ainsi comme étant très vraisemblablement la substance dont l'hydrolyse diastasique, se produisant au cours de l'autolyse, fournirait l'acide β-oxybutyrique.

---

(1) *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1093.

Elle doit être très voisine du hyalinol, découvert par Goris dans le bacille tuberculeux ([1]).

Conclusions. — Les bacilles M non autolysés renferment un produit amorphe, qui peut être isolé par le chloroforme et qui, par saponification, donne de l'acide α-crotonique. Ce produit peut être considéré comme la substance mère de l'acide β-oxybutyrique qui se forme au cours de l'autolyse.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action,* in vitro, *des extraits pancréatiques sur le trypanosome du Nagàna et le* Spirochæta Gallinarum. Note de MM. **Clément Simon**, **Ch. Flandin**, **Séguin** et **Lecoq**, présentée par M. Desgrez.

Il est actuellement bien établi, en particulier par les expériences de Levaditi et Yamanouchi, que l'addition d'extraits de divers organes et spécialement d'extrait de foie, confère aux solutions d'arsenicaux organiques, tels que l'atoxyl, le pouvoir d'agir *in vitro* sur les trypanosomes.

En modifiant les conditions primitives de ces expériences, nous avons été amenés à constater le fait intéressant que certains extraits organiques étaient capables d'agir seuls, en l'absence de tout arsenical, sur les trypanosomes et les spirochètes, à des doses relativement faibles. Ce phénomène est particulièrement marqué pour l'insuline.

Une insuline préparée à partir du pancréas par épuisement à l'alcool acide, puis purifiée par passage par le picrate, tue le trypanosome du nagàna en 30 à 35 minutes, à la température de 25°, à la dilution du $\frac{1}{800}$.

Voici la technique utilisée :

Dans dix petits tubes à hémolyse, on mélange 10 gouttes de chacune des dilutions d'insuline dans l'eau physiologique ($\frac{1}{100}$, $\frac{1}{200}$, ..., jusqu'à $\frac{1}{1000}$) et 1 goutte de sang de la souris parasitée. Les tubes sont soigneusement agités et portés à l'étuve à 25° pendant 30 à 35 minutes. Au bout de ce temps, la mobilité est contrôlée par l'examen direct au fond noir. On voit alors que les trypanosomes sont tués jusqu'à la dilution du $\frac{1}{800}$. Dans les premiers tubes (dilution du $\frac{1}{100}$ au $\frac{1}{400}$), les flagellés sont dissous.

Ces expériences répétées avec le *Spirochæta gallinarum* ont donné des résultats comparables. Dans les mêmes conditions de temps et de tempé-

---

([1]) *Annales de l'Institut Pasteur*, 34, 1920, p. 497.

rature, les spirochètes ont été immobilisés jusqu'à la dilution du $\frac{1}{600}$. Par contre, nous n'avons constaté aucune lyse de ces organismes avec les solutions concentrées.

Nous avons pris soin, au cours de tous ces essais, d'opérer sur des solutions d'insuline présentant un degré d'acidité aussi faible que possible : la solution à $\frac{1}{50}$ servant à préparer les dilutions possédait un P_H sensiblement égal à 4.

D'autre part, nous avons réalisé des solutions isotoniques d'acide chlorhydrique présentant exactement le même degré d'acidité que nos extraits pancréatiques et nous avons comparé leur action, sur les trypanosomes, dans les mêmes conditions de temps et de température. Ces expériences témoins ont conduit aux constatations suivantes : Les solutions isotoniques d'acidités équivalentes aux solutions d'insuline à $\frac{1}{100}$ et à $\frac{1}{200}$ immobilisent les trypanosomes en 30-35 minutes à la température de 25° ; les dilutions plus étendues sont sans action sur les parasites. Comme nos solutions d'insuline, dans les mêmes conditions de temps et de température, agissent jusqu'à la dilution du $\frac{1}{800}$, on en conclut qu'elles sont au moins 4 fois plus actives, à l'égard des trypanosomes, que les solutions chlorhydriques d'acidité correspondante.

En milieu neutre à la phtaléine, c'est-à-dire avec des dilutions d'insuline contenant en suspension un abondant précipité, l'action trypanocide est encore marquée et se manifeste jusqu'à la dilution du $\frac{1}{300}$.

Si l'on redissout le précipité d'insuline dans la quantité minimum de soude ($1^{cm^3},5$ de soude $\frac{N}{100}$ pour 1^{cm^3} de solution d'insuline à $\frac{1}{50}$), cette solution alcaline d'extrait pancréatique paraît avoir perdu ses propriétés trypanocides.

Il convient de remarquer, cependant, que si la réaction alcaline du milieu paralyse l'action trypanocide de l'extrait pancréatique, elle ne la détruit pas, même après action de la chaleur. Nous avons constaté, en effet, qu'une solution d'insuline chauffée pendant 10 minutes à 100° en milieu alcalin $\left(\text{alcalinité correspondant à une solution de soude } \frac{N}{30}\right)$, puis ramenée à son acidité primitive (P_H égal à 4), avait conservé entièrement inaltérées ses propriétés trypanocides. Cette dernière constatation rend peu vraisemblable l'hypothèse que ces propriétés pourraient être attribuées à une diastase accompagnant l'insuline ; nous avons d'ailleurs également constaté qu'elles subsistaient entièrement après une demi-heure de chauffage de la solution mère d'insuline à $\frac{1}{50}$ à 70° en milieu acide (P_H égal à 4).

CHIRURGIE. — *Réactions de l'organisme humain sur les pièces prothétiques ou synthétiques en os hétérogène stérilisé par l'alcool bouillant.* Note de MM. **Robineau** et **G. Contremoulins**, présentée par M. Bazy.

Quand on utilise des pièces osseuses de provenance hétérogène pour la réparation du squelette humain, on assiste à des réactions biologiques d'apparence contradictoire qu'on peut grouper en trois ordres de faits distincts :

A. La pièce osseuse est résorbée avec une rapidité déconcertante ;

B. La pièce osseuse est conservée sans réaction appréciable de l'os dans lequel elle est incluse ;

C. La pièce osseuse, tout d'abord tolérée, est ensuite partiellement digérée ; puis la résorption s'arrête et fait place à une lente fusion entre le tissu osseux vivant et l'os mort.

L'étude systématique de ces phénomènes, commencée par l'un de nous en 1921 ([1]), nous a conduits aux lois suivantes :

Première loi. — Toute pièce osseuse hétérogène, quelles que soient sa provenance et sa forme, est résorbée par l'organisme humain, si elle est mobile dans le milieu où elle est incluse. La résorption est d'autant plus rapide que la mobilité est plus grande.

Deuxième loi. — Toute pièce osseuse, quelles que soient sa provenance et sa forme, est conservée dans l'organisme — avec les particularités ci-après — si elle est immuablement fixée à l'os qu'elle a pour objet de réparer ou de reconstituer :

a. Les parties *utiles* incluses dans l'os vivant ou dans les parties molles ne subissent pas d'altération ;

b. Les parties *inutiles* faisant saillie dans les tissus mous *immobiles* ne sont pas résorbées ;

c. Les parties *inutiles* faisant saillie dans les tissus mous *mobiles* sont résorbées ([2]) ;

([1]) G. Contremoulins, *Comptes rendus*, 173, 1921, p. 1173-1176.

([2]) Le calcium libéré semble, chez les sujets normalement calcifiés, se fixer au voisinage immédiat de la pièce synthétique sur la corticale de l'os réparé qui se trouve ainsi renforcée et fusionnée intimement avec l'extrémité de la pièce. Chez les sujets décalcifiés, le calcium semble au contraire être diffusé dans tout l'organisme.

d. Lors du remplacement d'une extrémité d'os long par une pièce prothétique, il n'y a pas de résorption si cette pièce remplit les deux conditions ci-après : fixation immuable à la partie de la diaphyse conservée et adaptation correcte — comme forme et comme appui — à la surface articulaire qui la reçoit.

Troisième loi. — Toute pièce osseuse, quelles que soient sa provenance et sa forme, subit un commencement de résorption dès qu'elle prend de la mobilité. Si la mobilité vient à disparaître, la résorption *s'arrête*. La fixité rétablie donne lieu à une fusion entre l'os vivant et l'os mort, le premier se substituant au second par pénétration et absorption lentes.

Ces lois sont établies sur un ensemble d'observations s'étendant sur quatre années; fort probablement la fusion lente que nous signalons — observée seulement sur des pièces qui furent momentanément mobiles — doit être la règle dans le temps pour toutes les prothèses osseuses. Cependant, les deux phénomènes sont différents à l'origine, puisqu'au bout de quatre ans aucune trace de fusion n'est apparente dans les cas où la fixité a été complète, tandis qu'elle est très avancée dans ceux où la mobilité a été passagère.

Conclusions. — La prothèse et la synthèse en os hétérogène ne paraissent pas mériter la réprobation générale dans laquelle on les tient actuellement. Ce n'est pas la substance qu'il faut incriminer, mais son mode d'emploi et de fixation.

C'est en modifiant l'arsenal chirurgical, en adaptant la technique au but poursuivi — la fixation mécanique des pièces osseuses — qu'on pourra tirer tout le bénéfice de ce très précieux moyen de restauration et de reconstitution du squelette humain.

M. **Charles L. R. E. Menges** adresse une Note *Sur la force pondéromotrice*.

A $16^h 5^m$, l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section d'Économie rurale, par l'organe de M. Schlœsing, remplaçant le doyen empêché, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *L. Maquenne* :

En première ligne . . . . M. PIERRE MAZÉ.
En deuxième ligne . . . . M. GUSTAVE ANDRÉ.
En troisième ligne ex æquo par ordre alphabétique . . . . MM. ÉMILE DEMOUSSY, ÉMILE FLEURENT, MAX RINGELMANN, ÉMILE SCHRIBAUX.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 17h.

A. Lx.

ERRATA.

—

(Séance du 27 avril 1925.)

Note de M. *Jean Tilho*, Sur l'ordre de grandeur des variations de profondeur et d'étendue du lac Tchad :

Page 1235, ligne 5, Décrue au 31 décembre, *avancer* d'une colonne tous les nombres de cette ligne de 1913 à 1919; *remplacer* le nombre —10 de la colonne 1919 par le signe 〃; ligne 29, *au lieu de* 40km autour Chari, *lire* 20km.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

PUBLICATIONS PÉRIODIQUES REÇUES PENDANT LES TROISIÈME ET QUATRIÈME TRIMESTRES 1924, QUI N'ONT PAS ÉTÉ MENTIONNÉES SUR LES LISTES DES PREMIER ET DEUXIÈME TRIMESTRES. (*Suite.*)

Bulletin de la participation aux bénéfices. Paris.
Bulletin de la Société belge de géologie. Bruxelles.
Bulletin de la Société d'agriculture, sciences et arts de la Sarthe. Le Mans.
Bulletin de la Société d'études historiques, scientifiques et littéraires des Hautes-Alpes. Gap.
Bulletin de la Société d'études scientifiques d'Angers. Angers.
Bulletin de la Société de géographie et d'études coloniales. Marseille.
Bulletin de la Société des amis des sciences naturelles de Rouen. Rouen.
Bulletin de la Société des amis du pays de la Sarre. Sarrebruck.
Bulletin de la Société des études indochinoises. Saïgon.
Bulletin de la Société des sciences de Nancy. Nancy.
Bulletin de la Société des sciences naturelles du Maroc. Rabat.
Bulletin de la Société franco-japonaise de Paris. Paris.
Bulletin de la Société scientifique, historique et archéologique de la Corrèze. Brive.
Bulletin de statistique agricole et commerciale. Rome.
Bulletin des sciences mathématiques pures et appliquées. Bucarest.
Bulletin des sciences pharmacologiques. Paris.
Bulletin du Jardin botanique de l'État. Bruxelles.
Bulletin du Service géologique de l'Indochine. Hanoï.
Bulletin financier (Haut-Commissariat de la République française dans les provinces du Rhin). Paris.
Bulletin mensuel de la Société polymathique du Morbihan. Vannes.
Bulletin of the imperial earthquake investigation committee. Tokyo.
Bulletin of the Ontario Bureau of Mines. Toronto.
Bulletin périodique de la presse (étrangère). Paris.
Bulletin quotidien de presse étrangère. Paris.
Bulletin scientifique des étudiants de Paris. Paris.
Bulletin sismique. Uccle.
Bulletin trimestriel de la Société d'émulation du département des Vosges. Épinal.
Bulletin trimestriel publié par le bureau de la statistique générale. Bruxelles.
Bulletin volcanologique. Napoli.

Cambridge Observatory (*Annual report*). Cambridge.
Canada Department of Mines. Mines branch. (*Publications*). Ottawa.
Cape astrographic zones. Catalogue. London.
Carnegie Institution of Washington (*Year book*). Washington.
Casopis pro pestovani mathematiky a fysiky spolupusobenim odburniku. Praze.
Catalogo astrografico (*Sezione Vaticana*). Roma.
Catalogue des manuscrits alchimiques grecs. Bruxelles.
Catalogue général des manuscrits des bibliothèques publiques de France. Paris.
Catalogus codicum astrologorum græcorum. Bruxelles.
Circular of the Bureau of Standards. Washington.
Collection Armand Colin. Paris.
Collection de monographies sur la théorie des fonctions. Paris.
Comité des travaux historiques et scientifiques (*Notices*). Paris.
Comité français de géodésie et de géophysique (*Publications*). Paris.
Communications from the Physical Laboratory. Leiden.
Compagnie des chemins de fer du Midi (*Rapport du Conseil d'administration*). Paris.
Compte rendu des opérations et de la situation de la Caisse générale d'épargne et de retraite. Bruxelles.
Concorsi a premio del R. Istituto veneto. Venezia.
Congrès des Sociétés philosophiques. Paris.
Contribucion al estudio de las ciencias fisicas y matematicas. La Plata.
Contributions from the Princeton University Observatory. Princeton.
Contributions from the U. S. National Herbarium. Washington.
Contributions to Canadian Biology. Toronto.
Cornell University. Agricultural experiment station (*Memoir, bulletin*). Ithaca.

Danish Ingolf-expedition. Copenhagen.
Department of Commerce. Bureau of Standards (*Miscellaneous publications*). Washington.
Department of the Interior. Mineral Resources of the U. S. Washington.
Department of the Interior. U. S. geological survey : Water-supply paper. Washington.
Det Kungl. danske Videnskabernes selskab meddelelser. Kœbenhaven.
Djawa. Weltevreden.
Dzien polski (*Le jour polonais*). Warszawa.

Ecology. Brooklyn.
Économiste (*L'*) *français.* Paris.
El Ouazir. Tunis.
Encyclopédie de Chimie industrielle. Paris.
Encyclopédie de Mécanique appliquée. Paris.
Encyclopédie pratique du naturaliste. Paris.
Epétèris tou panepistèmiacou étous. Athènes.
Epistèmonicè épétèris. Athènes.
Espagne (*L'*). Paris.
Est européen (*L'*). Varsovie.
Étoile bleue (*L'*). Paris.

Field Museum of Natural History Publication. Chicago.
Filosoficka biblioteka. Praze.
Flambeau (Le). Bruxelles.
Flora batava. S' Gravenhage.
Flora iberica. Junta para ampliacion de estudios. Madrid.
Foreign Affairs. New-York.
Forhandlingar i videnskapsselskapet i Kristiania. Kristiania.
Freeman meteorological Observatory. Canton.
Fugitive (The). Nashville.

General Report of the Survey of India. Calcutta.
Geographia do Brasil. Rio de Janeiro.
Géographie (La). Paris.

Harvard College Observatory (Circular). Cambridge (Mass.).
— *(Bulletin).* Cambridge (Mass.).

Index generalis (Montessus de Ballore). Paris.
Ingénieurs et techniciens. Paris.
Institut de France (Publications diverses). Paris.
Institut de paléontologie humaine (Publications). Paris.
Institut de physiologie générale (Travaux). Strasbourg.
Institution of civil engineers. Selected engineering papers. London.
Interamerican Digests (Economic series). New-York.
International Conciliation. Washington.

Jaarbœk der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Amsterdam.
Jaarstatistiek van den in, uit en doorvœr. S' Gravenhage.
Jahrbuch des norwegischen meteorologischen Instituts. Kristiania.
Japanese Journal of Astronomy and Geophysics. Tokyo.
Japanese Journal of Botanic. Tokyo.
John Crerar Library (Annual report). Chicago.
John Crerar Library list. Chicago.
Johns Hopkins University Circular. Baltimore.
Jornal de sciencias matematicas, fisicas e naturais. Lisboa.
Journal and Proceedings of the Royal Society of New-South Wales. Sydney.
Journal de la Société nationale d'horticulture de France. Paris.
Journal des économistes. Paris.
Journal of Metabolic Research. Morristown.
Journal of the College of Science. Tokyo.

(*A suivre.*)